

SÉRIE A, N° 399

N° D'ORDRE :

423

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

HENRI CLÉMENT

1^{re} THÈSE. — FORMATION ET PROPRIÉTÉS DU MAGNÉSIE DU PENTA-
MÉTHYLBROMOBENZÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1939** devant la Commission d'examen.

27 JUIN 1939

MM. DUPONT..... *Président.*

VAVON.....
DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 399

N° D'ORDRE :

423

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

HENRI CLÉMENT

1^{re} THÈSE. — FORMATION ET PROPRIÉTÉS DU MAGNÉSIE DU PENTA-
MÉTHYLBROMOBENZÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1939** devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*

VAVON.....
DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.



Professeurs honoraires.

H. LEBESGUE.	LESPIEAU.	ABRAHAM.
Émile PICARD.	MARCHIS.	Ch. FABRY.
Leon BRILLOUIN.	VESSIoT.	Léon BERTRAND
GUILLET.	PORTIER.	WINTREBERT.
PÉCHARD.	MOLLIARD.	DUBOSCQ.
FREUNDLER.	LAPICQUE.	BOHN.
AUGER.	G. BERTRAND	RABAUD.
DANGEARD.		

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY.	T Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	GROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A la mémoire du PROFESSEUR GRIGNARD

Membre de l'Institut.

Prix Nobel.

Souvenir de vive reconnaissance.

A MONSIEUR J. SAVARD
Professeur à l'Université d'Istanbul.

Hommage de gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FORMATION ET PROPRIÉTÉS DU MAGNÉSIE DU PENTAMÉTHYLBROMOBENZÈNE

PAR HENRI CLÉMENT

INTRODUCTION

Grignard et moi-même avons montré que certains halogénures d'alcoyle, normalement sans action sur le magnésium, sont cependant susceptibles de donner naissance à un organomagnésien à condition de faire réagir simultanément sur le métal un autre halogénure très actif, par exemple le bromure d'éthyle (¹).

Cette méthode de préparation des organomagnésiens a été dénommée par ses auteurs « méthode par entraînement ».

Elle fut employée avec succès par Grignard et D. Y. Chang dans le cas du *p*-bromobromure de benzyle, par Grignard et Hu Chia Hsi dans le cas du *p*-dibromobenzène et celui du bromovératrol, enfin par Grignard et moi-même dans le cas du bromopentaméthylbenzène.

Les résultats sont satisfaisants, bien que la formation du magnésien ne soit pas quantitative. Celle-ci est maximum, comme l'ont montré des essais nombreux, lorsque la quantité de bromure d'éthyle (halogénure entraîneur) atteint au moins 1 mol./g. par groupement magnésien à engendrer (halogénure entraîné).

(¹) *Comptes Rendus*, **198** (1934), 625 et 665.

Ayant, sur le conseil de Grignard, reconnu le premier les possibilités de cette méthode, je me suis proposé d'étudier les aptitudes réactionnelles du bromure de pentaméthylphényl-magnésium.

Le rendement de la préparation du magnésien varie entre 40 et 60 o/o suivant les conditions expérimentales (température, concentration de la solution étherée, vitesse d'introduction de l'entraîneur). Il varie également avec la nature de l'halogénure entraîneur et atteint 80 à 90 o/o avec le bromure de méthyle.

Ces particularités devaient être élucidées.

Pour préparer la matière première nécessaire à mes recherches, c'est-à-dire le pentaméthylbenzène, j'ai fait appel au xylène qui fut méthylé par la réaction de Friedel et Crafts. La substitution par le brome du dernier atome d'hydrogène nucléaire ne présente ensuite aucune difficulté.

Le rendement de la transformation du xylène en pentaméthylbenzène dépend des conditions expérimentales qui doivent être choisies de manière à éviter autant que possible la formation des dérivés tri-, tétra- et hexaméthylés.

Après quelques essais, j'ai jugé nécessaire d'étudier systématiquement la méthylation, pour une proportion de Cl/Al , une vitesse de passage de CH_3Cl et une température déterminées.

Cette étude m'a permis de préparer ultérieurement le pentaméthylbenzène dans des conditions favorables à sa purification avec un rendement maximum ; elle a, en outre, précisé les durées de réaction (exprimées en grammes de CH_4 dégagé) convenant aux préparations des tri- et tétraméthylbenzènes.

Notre travail comprend donc deux parties :

1° Une étude de la méthylation du xylène ;

2° Une étude de la formation du magnésien du bromopentaméthylbenzène et de l'action sur ce dernier des principales fonctions organiques.

Remarque. — Il aurait été intéressant de comparer l'aptitude réactionnelle du bromopentaméthylbenzène avec celle d'un dérivé bromé extranucléaire, tel que le tétraméthylphényl-bromométhane $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$, ou l'hexaméthylbenzène monobromé. Je ne suis malheureusement pas parvenu à préparer ces dérivés. Même à l'état de vapeur, le pentaméthylbenzène ne se laisse bromer que sur le noyau ; la bromuration de l'hexaméthylbenzène conduit toujours au dérivé hexabromé seulement.

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre vive et très respectueuse reconnaissance envers M. le Professeur Delépine dont la bienveillance agissante fut notre plus précieux encouragement.

Je remercie M. Savard, professeur à l'Université d'Istanbul, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail.

Que la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique soit, en les personnes de MM. les Professeurs Jean Perrin et Henri Laugier, assurée de notre vive gratitude.

MÉTHYLATION DU XYLÈNE PAR LA RÉACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

Comme nous le montrerons plus loin, la méthylation du noyau benzénique s'effectue par réactions successives ne mettant en jeu qu'un seul substituant CH_3 à la fois. Jacobsen ⁽²⁾ avait déjà signalé que la méthylation du benzène donne successivement naissance aux dérivés mono-, di-, tri- et tétrasubstitués.

Sauf dans le cas où la méthylation est totale, il est impossible de conduire la réaction de manière à n'obtenir qu'un seul dérivé. Nous sommes donc partis du dérivé commercial le plus méthylé, le xylène, afin de diminuer le nombre de dérivés finalement obtenus, dérivés qui rendent pénible la purification du pentaméthylbenzène.

La température optimum de méthylation du toluène par CH_3Cl en présence de Cl_3Al anhydre fut fixée à 80° par Friedel et Crafts ⁽³⁾. Jacobsen, opérant avec le mésitylène, adopta une température de 100° à 110° .

Utilisant le xylène comme matière première, nous avons fixé à 95° la température de la méthylation. Au-dessus de 100° , la résinification, assez importante, ne peut plus être négligée. Au-dessous de 90° , la vitesse de la réaction diminue très rapidement. C'est ainsi que, toutes choses égales d'ailleurs une méthylation portant sur 1 mol./g. de xylène en présence de 20 g. de Cl_3Al , et dégageant 23 g. de ClH

⁽²⁾ *Berichte deuts. chem. Ges.*, **14** (1881), 2629.

⁽³⁾ *Comptes Rendus*, **91** (1880), 257.

pendant les deux premières heures, n'en dégage plus que 8 à 80°.

Friedel et Crafts employaient 0,07 mol./g. de Cl_3Al anhydre par molécule/gramme de benzène, Smith et Dobrovolny ⁽⁴⁾ 0,2 mol./g. par molécule/gramme de toluène. Ces derniers obtenaient, à partir de 1 mol./gr. de toluène : 0,13 mol./g. de tri-, 0,44 mol./g. de tétra- et 0,15 mol./g. de pentaméthylbenzènes, soit un rendement total de la méthylation de 72 0/0. Ils constatèrent d'autre part que le rendement diminue si on abaisse la proportion ci-dessus de Cl_3Al , mais omirent d'indiquer jusqu'où la méthylation (exprimée en grammes de ClH dégagé) avait été poussée. Cette méthylation n'avait pas été totale, car seul aurait été obtenu de l'hexaméthylbenzène.

Les conditions d'obtention d'un dérivé défini, avec le rendement maximum, étaient encore mal fixées.

Nos méthylations furent effectuées sur 1 mol./g. de xylène en présence de 0,15 mol./g. de Cl_3Al . La température de 95° fut soigneusement maintenue constante ; chaque expérience portait sur 106 g. de xylène en présence 20 g. de Cl_3Al .

Il ne serait certes pas inutile d'étudier l'influence de la température, celle de la proportion de Cl_3Al ainsi que celle de la vitesse de passage de CH_3Cl . Limitant nos ambitions, nous avons dû nous borner, faute de matière première, à étudier, toutes choses égales d'ailleurs, l'influence du degré de méthylation, c'est-à-dire de la durée de réaction sur les proportions relatives des différents dérivés méthylés obtenus.

Il est bien évident que nos résultats numériques n'auront qu'une valeur relative, et que les conclusions tirées devront toujours se rapporter à des méthylations conduites suivant la technique adoptée une fois pour toutes.

⁽⁴⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926), 1413.

ÉVOLUTION DE LA MÉTHYLATION DU XYLÈNE
EN FONCTION DU TEMPS

Appareil. — Dans un ballon parfaitement sec, de 250 cm³, on place 20 g. de Cl₃Al anhydre et 106 g. de xylène. Le chlorure d'aluminium (produit Kahlbaum pour synthèse) était formé de petits fragments rapidement tamisés. L'in-solubilité de Cl₃Al dans le xylène entraîne quelques variations des conditions expérimentales : surface de contact plus ou moins grande. Mais il n'apparaît pas que cette indétermination ait grande influence sur la marche générale de la méthylation.

J'ai songé à employer le chlorure d'aluminium en poudre, préparé par catalyse. Davantage comparables entre elles auraient été les conditions de réaction. Malheureusement la poudre de Cl₃Al entraîne une forte résinification de la matière première.

Le xylène (produit pur Kahlbaum, fort éloigné de la pureté) fut rectifié deux fois sur P₂O₅ ; on ne recueillait que la fraction passant au point, c'est-à-dire entre 138° et 142°. Ce xylène était très pauvre en isomère ortho bouillant, pur, à 144°. Le produit rectifié était conservé sur le sodium.

Le chlorure de méthyle, préalablement séché, barbotait dans le mélange au sein duquel il parvenait par un tube de 5 mm. de diamètre plongeant jusqu'au fond du ballon. Sa vitesse de passage, maintenue constante grâce à un robinet de trop plein, et contrôlée par la dénivellation du mercure dans une dérivation, était de 8 l. 5 par heure.

Le ballon était plongé dans un bain d'huile chauffé électriquement dont la température était maintenue rigoureusement constante grâce à un relais électro-magnétique : 95°. Un bon réfrigérant à reflux arrêtait les vapeurs de xylène entraînées. Le gaz chlorhydrique dégagé était recueilli dans des flacons laveurs en nombre suffisant (quatre flacons en

série) et fixe, renfermant toujours la même quantité d'eau distillée.

ClH dégagé en fonction du temps de réaction. — La quantité de ClH dégagé fournit une première indication sur la marche de la méthylation. Mais on se tromperait en supposant que le dégagement de 1 mol./g. doit correspondre à la transformation de 1 mol./g. de xylène en 1 mol./g. de triméthylbenzène, celui de 2 mol./g. à sa transformation en tétraméthylbenzène, etc.

En effet, on verra que 1 mol./g. d'acide est dégagée après 3 h. 20, et que, si le maximum de formation du dérivé tri-

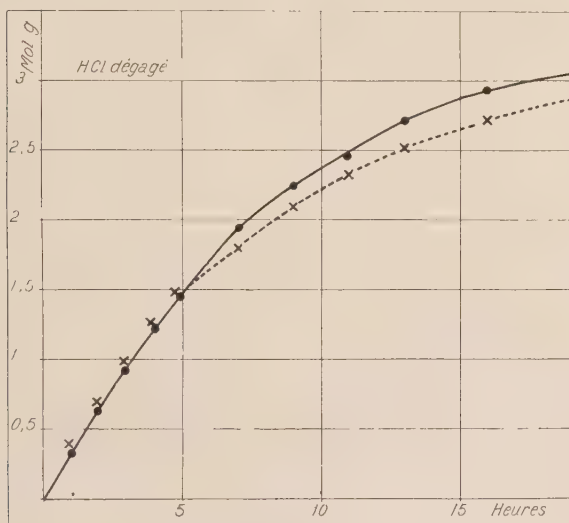


Fig. 1.

méthylé apparaît bien après une durée sensiblement voisine de réaction, ce maximum n'est que 0,45 mol./g. De même, 2 mol./g. d'acide sont dégagées après 7 heures, le maximum de formation du dérivé tétraméthylé n'apparaît qu'après 9 heures ; encore ce maximum n'est-il que 0,55 mol./g.

Les résultats de nombreuses méthylations montrent que la quantité a g. de C_6H_6 dégagé ne dépend (à 10 0/0 près) que du temps de réaction. Le tableau I renferme les valeurs de a en fonction du temps (fig. 1).

TABLEAU I

Temps h.	1	2	3	4	5	7	9	11	13	16	26
a en g.	12,7	19,2	27,0	46,6	52,0	72,2	84,6	87,1	102,9	107,7	111,0
	11,2	20,0	33,0	41,0	52,5	70,8	86,8	89,7	97,1	105,9	110,8
	12,1	23,0	36,0	45,0	54,0	74,0	79,4	90,8	97,3	106,9	
	11,2	24,6	35,2	44,0	51,0	72,3	80,8	90,7	100,3	106,7	
	12,6	24,0	35,4	43,9	51,1	71,7	79,8	90,2		107,1	
		24,6	33,0	45,0	54,2	71,3	79,2	90,0			
		23,2			53,0	71,7					
		24,4									
		22,6									
Moy. g. ou mol./g.	11,9 0,33	22,9 0,62	33,2 0,90	44,2 1,21	52,5 1,43	72,0 1,97	81,7 2,24	89,8 2,46	99,3 2,72	106,9 2,93	110,9 3,04

Après 16 heures de réaction, la vitesse de méthylation devient très faible. La méthylation du pentaméthylbenzène est extrêmement lente, et, en vue de préparer le dérivé hexaméthylé, il conviendrait, au point de vue pratique, d'élever la température. A 95° , la méthylation conduirait pratiquement à un mélange de penta- et d'hexaméthylbenzène.

Ceci posé, il convient de déterminer maintenant la quantité restante de xylène en fonction du temps. Si cette quantité peut se représenter par une équation, nous aurons une première indication sur l'ordre de la réaction primaire.

Xylène non transformé en fonction du temps de réaction. — Pour récupérer le xylène non transformé, on a procédé comme suit :

1° La méthylation n'a pas duré plus de 9 heures. Le mélange réactionnel, après refroidissement, demeure liquide,

ou tout au moins pâteux. Il peut être extrait du ballon. Le tétraméthylbenzène solide : isomère 1.2.4.5 ou durène fondant 79° - 80° , ainsi que le pentaméthylbenzène fondant à 51° n'apparaissent pas encore en fortes proportions.

La totalité du mélange est lentement versée sur la glace pilée. On dissout l'alumine précipitée par l'acide chlorhydrique étendu, on extrait très soigneusement à l'éther et neutralise la solution étherée par une solution saturée en bicarbonate. Toutes les eaux de lavage sont extraites trois fois à l'éther.

On chasse l'éther, et sèche le produit restant sur le sulfate de sodium anhydre, puis sur Cl_2Ca fondu.

L'augmentation de poids P du mélange final permet de vérifier que l'absorption de gaz chlorhydrique a bien été convenablement effectuée. Le dégagement de 1 mol./g. de ClH doit correspondre à une augmentation de poids de 14 g. Le tableau II renferme les valeurs expérimentales de P et les valeurs calculées à partir du dégagement de ClH .

TABLEAU II

Temps h.	1	2	3	4	5	7	9	11	13	16	26
P calc. . .	4,6	8,3	12,6	16,9	20,0	27,9	31,4	34,5	38,2	41,1	42,6
P trouvé . .	4,5	8,8	11,9	16,0	19,3	28,0	31,0	32,0	37,4	42,0	40,8

On récupère le xylène par distillation fractionnée. Celle-ci doit être conduite avec un soin particulier. On recueille la fraction passant jusqu'à 160° . Des essais nous ont montré qu'un peu de triméthylbenzène est alors entraîné (les trois isomères bouillent : 1.3.5 à 162° - 164° ; 1.2.4 à 169° et 1.2.3 à 175°). On a vérifié qu'on n'obtient pas de xylène par fractionnement du produit passant au-dessus de 160° .

La fraction passant au-dessous de 160° est rectifiée de

manière à en séparer les triméthylbenzènes entraînés. Si cette rectification est faite avec soin, entre 147° et 160° ne passent plus que quelques gouttes de produit. L'erreur introduite par la persistance de cette fraction intermédiaire ne doit pas, d'après les quantités observées dépasser 2 à 3 o/o.

Au cours des traitements ultérieurs de la fraction passant au-dessus de 160°, par distillation fractionnée et cristallisations dans l'alcool, on a toujours conservé les eaux-mères alcooliques ainsi que les fractions légères de distillation. On a réuni ces dernières au résidu laissé par l'évaporation à basse température (0°) de l'alcool des eaux-mères. La présence des tri- et des tétraméthylbenzènes a souvent été mise en évidence. Par contre, on n'est jamais parvenu à isoler dans ces fractions la moindre quantité de xylène.

Nous croyons donc que la séparation du xylène non transformé est convenablement effectuée par rectification soignée de la fraction du mélange total bouillant au-dessous de 160°.

2° Le mélange se prend en masse par refroidissement et la durée de la méthylation est alors supérieure à 9 heures. (Cl₂H dégagé : 2,24 mol./g. pour 1 mol./g. de xylène). On distingue nettement deux couches solides superposées : la couche supérieure, formée de cristaux blancs et brillants, renferme principalement le tétraméthylbenzène 1.2.4.5 (isomère solide fondant à 79°-80°) et le pentaméthylbenzène ; la couche inférieure est de l'hexaméthylbenzène que souillent des produits de résinification ; les dérivés méthylés liquides sont répartis dans toute la masse.

En vue d'obtenir un pentaméthylbenzène très pur, il est avantageux de traiter les deux couches séparément. On verse dans le ballon de petites quantités d'éther, et agite avec précaution jusqu'à dissolution totale de la couche supérieure. La couche inférieure est traitée à l'eau tiède, puis extraite à l'éther. On lave les solutions éthérées, neutralise et sèche comme précédemment.

On chasse l'éther avec précaution, reprend à l'alcool, fait

cristalliser à 0° et essore. La cristallisation est répétée encore deux fois pour éviter que du xylène ou des dérivés méthylés liquides ne demeurent absorbés par les produits solides.

On réunit toutes les solutions mères alcooliques, concentre au double et fait une nouvelle série de cristallisations.

Toutes les solutions mères sont à nouveau réunies, on chasse l'alcool et rectifie. Les quantités de xylène récupéré sont insignifiantes. On sépare les dérivés méthylés liquides.

Le tableau III renferme les quantités de xylène non transformé en fonction du temps de réaction et celles que l'on calculerait d'après une réaction unimoléculaire.

TABLEAU III

Temps h.	1	2	3	4	5	7	9	11
Xylène g. . . .	72,5	51,3	28,7	20,0	15,4	7,9	3,4	néant
ou mol./g. . . .	0,68	0,48	0,27	0,19	0,14	0,07	0,03	
Calculé mol./g. .	0,68	0,47	0,32	0,22	0,15	0,07	0,03	0,015

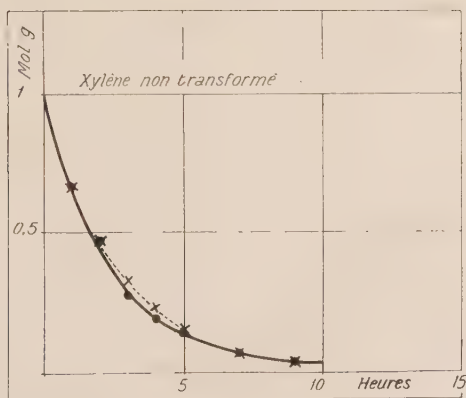


Fig. 2.

Ces résultats sont représentés par la courbe (fig. 2). Cette courbe frappée par sa ressemblance avec la représentation d'une fonction exponentielle. Cherchons donc si une semblable fonction permet de représenter avec une approximation suffisante les résultats expérimentaux.

La moitié du xylène primitif a disparu au bout de 110 minutes. On aurait donc :

$$\text{Log } 0,5 = -110 k, \text{ ou } 2,3026 \log_{10} 0,5 = -110 k.$$

D'où :

$$k = 0,0063.$$

Le temps étant compté en minutes et la quantité x de xylène restant en molécule/gramme, on aurait donc :

$$\log_{10} x = -27,39 \cdot 10^{-4} t.$$

Cette équation traduit assez bien les résultats expérimentaux, comme le montrent les chiffres calculés de la dernière ligne du tableau III ci-dessus.

Tout se passe comme si la transformation du xylène s'effectuait suivant une réaction monomoléculaire. On peut concevoir que le CH_3Cl ne soit pas un facteur essentiel de la réaction qui s'effectue toujours en présence d'un excès d'halogénure. La concentration de ce dernier demeure constante durant toute la méthylation, ou tout au moins tant que le mélange reste homogène.

On pourrait envisager la formation d'un complexe : $\text{AlCl}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_3)_2$ qui réagirait avec CH_3Cl suivant une réaction monomoléculaire, la concentration de CH_3Cl restant constante. Mais l'inaltération de Cl_3Al au sein du xylène dément cette hypothèse. On sait d'ailleurs que le complexe aluminique, quand complexe il y a, se forme avec le dérivé halogéné et non avec le carbure. Il est possible que le CH_3Cl forme immédiatement un complexe avec Cl_3Al que ce complexe réagisse avec le xylène, puis soit aussitôt régénéré. La concentration de ce complexe serait maintenue cons-

tante grâce au passage continu de CH_3Cl . Mais il n'y a pas formation de complexe stable, dont la décomposition ne serait produite que par l'eau en fin de réaction.

Si formation de complexe il y a, celui-ci ne peut prendre naissance qu'à partir de CH_3Cl et de Cl_3Al . Il serait immédiatement décomposé au contact du xylène et régénéré par le courant continu de CH_3Cl .

Il convient de rechercher maintenant si la méthylation du xylène met en jeu un ou plusieurs radicaux CH_3 à la fois. Le fait que la réaction de méthylation serait monomoléculaire ne nous donne aucun renseignement sur le nombre de radicaux substitués, puisque nous admettons comme constante la concentration en CH_3Cl .

On pourrait supposer que plusieurs réactions sont simultanément possibles, l'une mettant en jeu un radical CH_3 , une autre deux radicaux..., etc. Les réactions de formation des divers dérivés méthylés seraient simultanées; la réaction totale pourrait cependant correspondre, au point de vue vitesse, à une réaction monomoléculaire de transformation du xylène.

On peut au contraire supposer que la réaction de Friedel et Crafts ne substitue qu'un seul radical à la fois. Le xylène se transformerait en triméthylbenzène, et en ce dernier seulement; la formation du dérivé tétra, aurait lieu à partir du dérivé triméthylé, et à partir de ce dernier seulement; celle du dérivé penta à partir du dérivé tétra..., etc. En d'autres termes, les réactions de formation des différents dérivés seraient successives et non simultanées.

C'est pour élucider ce point particulier que nous nous sommes attaché à établir les courbes de formation des divers dérivés méthylés. Il nous a fallu préalablement mettre au point une technique de séparation de ces dérivés avec un rendement convenable.

Séparation des divers dérivés méthylés.

On a d'abord cherché à isoler ces dérivés sans distinguer entre les différents isomères.

Le contenu du ballon fut traité comme il a été indiqué pages 8 et suivantes. Du triméthylbenzène a déjà été séparé à côté du xylène quand on a isolé ce dernier. On distille ensuite le mélange final restant entre 160° et 185°. Cette fraction renferme les trois dérivés triméthylés (1.3.5 bouillant à 162°-164°; 1.2.4 à 169° et 1.2.3 à 175°), ainsi qu'un peu de tétraméthylbenzènes entraînés bien que bouillant au-dessus de 191°. On s'en débarrasse facilement par cristallisation dans l'alcool à — 18°. Le dérivé tétraméthylé 1.2.3.4 fond en effet à — 4°. On rectifie à nouveau, et obtient une première fraction constituée uniquement par les triméthylbenzènes.

Une petite quantité de ces dérivés peut demeurer dans les fractions supérieures bouillant au-dessus de 185°. On les isolera après avoir séparé les dérivés supérieurs.

On sépare ensuite une fraction bouillant entre 185° et 215°, fraction qui renferme tous les dérivés tétraméthylés (1.2.3.5 bouillant à 195°-197°, 1.2.4.5 à 191°-193° et 1.2.3.4 à 204°), et un peu de pentaméthylbenzène entraîné bien que bouillant à 231°.

La fraction ci-dessus (185°-215°) est soumise à des cristallisations répétées à 0° pour séparer soigneusement le pentaméthylbenzène. Le filtrat est mis de côté. On lave le pentaméthylbenzène demeuré sur l'essoreuse avec un peu d'alcool à 10° pour entraîner les dérivés liquides adsorbés, chasse l'alcool et abandonne 48 heures à 0° pour éliminer les dernières traces de dérivé pentaméthylé. On réunit au filtrat ci-dessus la très petite quantité de dérivés méthylés liquides ainsi récupérés.

On rectifie pour séparer un peu de triméthylbenzène éven-

tuellement entraîné, mais la proportion de ce dernier est toujours négligeable.

Le dérivé hexaméthylé demeure dans le ballon (il bout à 264°). On peut le distiller sous vide, mais il est préférable de reprendre le contenu du ballon par l'alcool bouillant. L'hexaméthylbenzène cristallise par refroidissement, tandis que le pentaméthylbenzène demeure soluble dans l'alcool froid.

Quand la méthylation est plus poussée : 9-10 heures et au delà (2,3 mol./g. de ClH dégagé pour 1 mol./g. de xylène), le mélange final ne contient plus de xylène; les quantités encore présentes de triméthylbenzène sont extrêmement faibles. Il est alors avantageux de modifier la technique ci-dessus.

Après avoir chassé l'éther d'extraction, on constate que le contenu du ballon se prend en masse. On reprend par l'alcool bouillant jusqu'à complète dissolution. Par refroidissement, on sépare un premier dépôt cristallin constitué par de l'hexaméthylbenzène brut, et une solution (1). Le précipité est agité avec un peu d'alcool froid et essoré. Le filtrat laisse, par concentration, déposer encore un peu d'hexaméthylbenzène et du tétraméthylbenzène solide (fondant à 79° - 80°). On essore à nouveau. Le dernier filtrat, après distillation de l'alcool, est un mélange des deux dérivés tétraméthylés liquides.

La solution (1), par refroidissement à 0° , abandonne encore un peu d'hexaméthylbenzène que l'on essore. Le filtrat est alors refroidi à -15° afin de séparer les dérivés tétraméthylés solides (dont l'un fond à -4°); on essore très rapidement dans une enceinte à -6° - -10° . La solution mère est concentrée pour séparer de la même manière du pentaméthylbenzène et les isomères solides du tétraméthylbenzène. On essore à nouveau et chasse l'alcool de la solution mère finale. Un peu de pentaméthylbenzène reste sur filtre et est lavé avec un peu d'alcool à -10° . On retrouve dans

cet alcool de lavage du tétraméthylbenzène liquide et des traces de triméthylbenzènes.

L'hexaméthylbenzène est purifié par lavage avec de l'alcool glacé.

Remarque. — Les indications ci-dessus ne sont que générales. Il est parfois avantageux de modifier la technique précédente, suivant les cas particuliers, c'est-à-dire suivant les proportions des dérivés en présence. Les détails de telles opérations seraient fastidieux.

Malgré le soin apporté à ces diverses opérations, appareils entièrement soudés, lavages à l'alcool de chaque précipité, examen de chaque alcool de lavage par évaporation et distillation du résidu, les quantités ainsi déterminées des différents dérivés ne sont qu'approximatives, bien qu'on soit parvenu à réduire au minimum l'importance des fractions intermédiaires.

On a donc cherché à améliorer la détermination des quantités réellement formées de la manière suivante.

Calcul des quantités des divers dérivés méthylés formés.

Supposons que la méthylation ne donne pratiquement naissance qu'à deux dérivés. Soit n le nombre de radicaux CH_3 fixés sur le xylène pour former le dérivé méthylé inférieur. Soient M et M' les masses moléculaires, x et y les quantités moléculaires formées, a la quantité moléculaire de ClH dégagé, et b le poids total du mélange final (soigneusement débarrassé de xylène).

On a évidemment :

$$\begin{aligned} Mx + M'y &= b, \\ 36,5 (nx + ny + y) &= a. \end{aligned}$$

D'où : pour $n = 1$ (formation du tri- et du tétraméthylbenzène),

$$x = \frac{73b - 134a}{3869}; \quad y = \frac{120a - 36,5b}{3869}; \quad (1)$$

pour $n = 2$ (formation du tétra- et du pentaméthylbenzène),

$$x = \frac{109,5 b - 148 a}{3\ 869} ; y = \frac{134 a - 73 b}{3\ 869} ; \quad (II)$$

pour $n = 3$ (formation du penta- et de l'hexaméthylbenzène),

$$x = \frac{146 b - 162 a}{3\ 869} ; y = \frac{148 a - 109,5 b}{3\ 869} . \quad (III)$$

Si le produit final renferme plus de deux dérivés, on s'efforcera de ramener son analyse à celle des mélanges ci-dessus, en isolant le ou les dérivés supplémentaires. Il n'est pas possible de fixer *a priori* quel ou quels dérivés devront être directement recherchés. Les proportions relatives guideront notre choix.

Par une première expérience, et par séparation des produits, on déterminera la composition quantitative approchée du mélange final ; suivant celle-ci et suivant l'importance des fractions intermédiaires laissées par la distillation fractionnée, on choisira le ou les dérivés dont la séparation directe semble offrir le moins de difficultés. Cette séparation sera effectuée sur le mélange final d'une deuxième expérience. On calculera les proportions des deux dérivés restants grâce aux équations ci-dessus.

Remarque. — Le poids du mélange final peut être calculé à partir de la quantité de ClH dégagé. Celle-ci est notre meilleure donnée expérimentale.

Résultats expérimentaux.

Durée de la réaction : 1 heure. Le mélange privé de xylène ne contient que du triméthyl- et du tétraméthylbenzène. On trouve $a = 12$; $b = 38$. D'où d'après l'équation I :

Triméthylbenzène . . .	36,2 g. ou 0,30 mol.
Tétraméthylbenzène . . .	1,8 g. ou 0,01 mol.

Durée de la réaction : 2 heures. Privé de xylène le mélange passe au-dessous de 195° . Comme précédemment il n'y a que du triméthyl- et du tétraméthylbenzène. On trouve : $a = 22,5$; $b = 63$.

D'où suivant I :

Triméthylbenzène . . .	49,2 g. ou 0,41 mol.
Tétraméthylbenzène . .	13,8 g. ou 0,10 mol.

Durée de la réaction : 3 heures. Le pentaméthylbenzène apparaît. On en a récolté 1 g. correspondant à 0,74 g. de ClH. Après correction due à la présence de ce corps, on a : $a = 32,2$; $b = 88,2$.

D'où suivant I :

Triméthylbenzène . . .	50,4 g. ou 0,42 mol.
Tétraméthylbenzène . .	32,5 g. ou 0,24 mol.

Cette durée de méthylation permet de préparer le triméthylbenzène avec un bon rendement, mais le produit préparé après une heure doit être préféré pour les mesures physiques. En réalité, 3 à 4 heures de réaction correspondent au maximum de formation du triméthylbenzène.

Durée de la réaction : 4 heures. Le mélange final est composé de tri-, de tétra- et de penta- méthylbenzène : (2,9 g. de ce dernier, correspondant à 2,1 g. de ClH). Défalcation faite de ces résultats, on a : $a = 41,9$ et $b = 99,1$.

D'où suivant I :

Triméthylbenzène . . .	50,6 g. ou 0,42 mol.
Tétraméthylbenzène . .	48,5 g. ou 0,36 mol.

Durée : 5 heures. On isole directement 9,1 g. ou 0,06 mol. de pentaméthylbenzène. Corrections faites, on a : $a = 45,35$, $b = 100,9$.

D'où suivant I :

Triméthylbenzène . . .	40 g. ou 0,33 mol.
Tétraméthylbenzène . .	61 g. ou 0,45 mol.

Durée : 7 heures. Nous donnons ici tout le détail des manipulations pour montrer comment nous avons appliqué les principes exposés antérieurement.

La composition qualitative est la même qu'après 5 heures, mais une notable quantité de tétraméthylbenzène solide 1.2.4.5 interdit une séparation quantitative du dérivé pentaméthylé. La cristallisation des fractions distillant au-dessus de 200°, ainsi que celle des fractions de queue, conduit, comme l'indiquent les points de fusion, à des mélanges de tétra- et de pentaméthylbenzènes. On parvient à séparer des produits purs par lavage à l'alcool froid (qui entraîne principalement le pentaméthylbenzène), puis par cristallisation fractionnée. Mais le rendement de ces opérations n'est naturellement pas quantitatif.

Nous avons donc préféré isoler de notre mieux les dérivés triméthylés. A cet effet, on reprend le mélange final par 200 cm³ d'alcool à 95°, laisse cristalliser à -15°, essore rapidement, concentre le filtrat au double, fait cristalliser à nouveau à -15° et essore. L'essoreuse doit être maintenue dans une enceinte à basse température pour éviter que le tétraméthylbenzène 1.2.3.4 fondant à -4° ne repasse en solution. Le filtrat obtenu renferme le triméthylbenzène, le tétraméthylbenzène liquide 1.2.3.5, et, éventuellement, de faibles quantités des dérivés solides.

On chasse complètement l'alcool et abandonne le résidu pendant deux jours à -15° ; on se débarrasse ainsi des dernières fractions solides.

Remarque. — Les fractions solides demeurées sur filtre retiennent par adsorption des quantités notables de tri- et de tétraméthylbenzènes. On entraîne ces dérivés par l'alcool à basse température, chasse l'alcool et abandonne à la cristallisation.

Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que les filtrats ne laissent plus déposer de produits solides.

Les pertes en produits solides ne sont pas négligeables ;

mais, à condition de laver avec soin à l'alcool les entonnoirs à filtration et de faire recristalliser les précipités avec une patience suffisante, il semble que les dérivés liquides doivent être séparés avec un rendement suffisamment approximatif. Cette séparation, conduite avec méthode, exige quinze jours.

A titre de contrôle, nous avons constitué des mélanges de composition semblable et connue. La séparation des dérivés liquides bruts (totaux) s'effectue avec un rendement qui n'a jamais été inférieur à 96 o/o.

Le filtrat final des opérations précédentes est rectifié. Le tétraméthylbenzène liquide 1.2.3.5, bouillant à 195° - 197° se sépare facilement des triméthylbenzènes bouillant entre 164° et 175° .

Quelques cristaux de pentaméthylbenzène, qui se déposent après refroidissement dans le ballon à distiller, ne troublent pas la séparation des tri- et tétraméthylbenzènes.

On a ainsi séparé 18 g. ou 0,15 mol./g. de triméthylbenzène auxquels correspondent 5,48 g. de ClH. On appliquera donc les équations II, dans lesquelles : a corrigé = 66,52 et b (corrigé) = 108.

On trouve : tétraméthylbenzène, 67 g. ou 0,50 mol./g. ; pentaméthylbenzène, 41 g. ou 0,27 mol./g.

Les rendements en produits purs sont de 75 o/o pour le tétra- et de 85 o/o pour le pentaméthylbenzène.

Cette durée de méthylation, qui, comme nous le verrons plus loin, correspond au maximum de formation des tétraméthylbenzènes, convient à la préparation des dérivés méthylés 1.2.3.4 et 1.2.4.5.

Remarque. — On voit se former des produits de résinification à partir de la 7^e heure. On pourrait, pour être rigoureux, chercher à déduire le poids de ces derniers du poids total du mélange final. Mais comme il est vraisemblable que cette résinification se développe aux dépens des dérivés méthylés formés plutôt qu'à ceux du xylène primitif, nous

avons préféré ne pas en tenir compte. Nous nous attachons en effet à la détermination du mécanisme primaire de la méthylation, mécanisme au sujet duquel la vitesse de disparition du xylène est notre première donnée expérimentale.

Durée : 9 heures. Le mélange final laisse apparaître l'hexaméthylbenzène à côté des tri-, tétra- et pentaméthylbenzènes. On sépare donc deux dérivés : on a choisi le tri- et l'hexa- pour appliquer les équations II. On a : a (corrigé) = 78,47 ; b (corrigé) = 125,6.

D'où :

Tétraméthylbenzène . . .	73,8 g. ou 0,55 mol.
Pentaméthylbenzène . . .	51,8 g. ou 0,35 mol.

sans préjudice du triméthylbenzène 0,05 mol. et de l'hexaméthylbenzène 0,01 mol.

Durée : 11 heures. Il n'y a plus pratiquement de xylène. On trouve finalement :

Triméthylbenzène . . .	2,4 g. ou 0,02 mol.
Tétraméthylbenzène . . .	62,9 g. ou 0,46 mol.
Pentaméthylbenzène . . .	64,1 g. ou 0,43 mol.
Hexaméthylbenzène . . .	8,5 g. ou 0,05 mol.

Durée : 13 heures. Il n'y a plus de dérivé triméthylé. On obtient :

Tétraméthylbenzène . . .	43,9 g. ou 0,33 mol.
Pentaméthylbenzène . . .	82,9 g. ou 0,56 mol.
Hexaméthylbenzène . . .	16,6 g. ou 0,10 mol.

Cette durée convient à la préparation du pentaméthylbenzène.

Durée : 16 heures. On obtient :

Tétraméthylbenzène . . .	34,8 g. ou 0,26 mol.
Pentaméthylbenzène . . .	85,8 g. ou 0,58 mol.
Hexaméthylbenzène . . .	26,1 g. ou 0,1 mol.

Bien que le pentaméthylbenzène ait augmenté, sa séparation d'avec l'hexaméthylbenzène est rendue difficile par suite de la plus forte proportion de ce dernier.

Durée : 26 heures.

Ici on a appliqué les équations III, après élimination des tétraméthylbenzènes qui sont les moins abondants. On avait, après corrections : $a = 102,3$; $b = 130,7$. D'où :

Pentaméthylbenzène . . . 94,7 g. ou 0,64 mol.
 Hexaméthylbenzène . . . 36,0 g. ou 0,22 mol.
 plus Tétraméthylbenzène . . . 16,1 g. ou 0,12 mol.

Le pentaméthylbenzène quoique plus abondant, n'est pas davantage facile à obtenir pur que précédemment.

Nous n'avons pas poussé plus loin la méthylation. En effet, l'hexaméthylbenzène qui ne fond qu'à 164° se sépare à l'état solide du mélange en réaction. Ses premiers cristaux apparurent vers la quinzième heure.

Les courbes que nous tracerons, d'une signification déjà trop empirique, n'auraient plus aucun sens si la phase solide devenait trop considérable. Le dégagement de ClH , déjà très lent, devient pratiquement nul, à 95° .

A cette température, la méthylation est pratiquement achevée au bout de 26 heures.

L'ensemble des résultats expérimentaux figure au tableau IV.

TABLEAU IV

Temps en h.	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	$(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}$	$(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$
1	0,30	0,01	néant	néant
2	0,41	0,10		
3	0,42	0,24	0,006	
4	0,42	0,36	0,02	
5	0,33	0,45	0,06	
7	0,15	0,50	0,27	
9	0,05	0,55	0,35	0,01
11	0,02	0,46	0,43	0,05
13	néant	0,33	0,55	0,10
16		0,26	0,58	0,17
26		0,12	0,64	0,22

Remarque. — On ne s'étonnera pas que la somme des quantités moléculaires inscrites et de la quantité moléculaire de xylène récupéré soit toujours voisine de un, puisque deux de ces quantités ont été calculées.

C'est entre la troisième et la quatrième heure que la proportion de dérivé triméthylé est la plus forte, sans dépasser pourtant 0,4 mol./g., pour 1 mol./g. de xylène.

Pour le dérivé tétraméthylé, le rendement maximum sera obtenu après 9 heures et ne dépassera pas 0,55 mol./g.

Nous n'avons pas pu saisir le maximum de formation du pentaméthylbenzène brut. Mais le rendement de la préparation de ce dérivé à l'état pur diminue sensiblement à partir de la treizième heure. Cette durée de méthylation convient bien à la préparation du pentaméthylbenzène. Une plus longue méthylation donne naissance à des produits de résinification, ainsi qu'à une trop forte proportion d'hexaméthylbenzène.

Ce dernier apparaît à partir de la neuvième heure et augmente continuellement.

En résumé, à partir de 1 mol./g. de xylène, et à 95°, la méthylation sera conduite jusqu'à dégagement de :

1) 38 g. de ClH, si on désire préparer les triméthylbenzènes ; 45 g. de ces derniers peuvent être obtenus à l'état pur ;

2) 52 g. de ClH, si on désire préparer les tétraméthylbenzènes à l'état parfaitement pur : 55 g. de ces derniers peuvent être obtenus ; si on se contente d'un tétraméthylbenzène bouillant au point, on poussera la méthylation jusqu'à dégagement de 82 g. de ClH ; 74 g. de produit pourront être obtenus ;

3) 99 g. de ClH, si on désire préparer le pentaméthylbenzène : 65 g. de ce dérivé peuvent être obtenus. On n'a aucun intérêt à pousser davantage la méthylation ⁽¹⁾.

(1) Les produits dits « parfaitement purs » furent examinés au moyen des spectres Raman : les résultats obtenus feront l'objet d'une communication ultérieure.

Discussion des résultats.

Les résultats expérimentaux sont représentés par les courbes des figures 3 et 4.

Cherchons à les exprimer par des équations. Certes, nous n'accorderons pas à ces équations éventuelles une signification trop absolue. Nous sommes conscients des erreurs inhérentes à nos mesures : en particulier, nous n'avons pas tenu compte de la formation des produits de résinification.

Nous croyons que cette étude a cependant son utilité. En effet, quelques essais poursuivis sans données précises avaient occasionné de fortes dépenses en xylène et en CH_3Cl . Les rendements avaient été faibles, et leur variation, d'une expérience à l'autre assez déconcertante. Nous ne savions comment fixer le degré de méthylation (exprimé en CH dégagé) correspondant à la formation maximum d'un dérivé déterminé. La quantité de CH_3Cl dont nous disposions étant limitée, nous ne pouvions continuer à effectuer nos méthylations un peu au hasard.

Les équations que nous avons pu établir permettent au contraire d'opérer sur de fortes quantités de xylène et de prévoir la marche de la méthylation. Nous serons dorénavant en mesure de choisir le temps de réaction nécessaire pour obtenir un mélange de composition déterminée, riche en un dérivé méthylé particulier. La séparation des dérivés à l'état pur sera grandement facilitée.

L'expérience a montré que la formation du tri- et celle du tétraméthylbenzène passent par un maximum. Si les réactions étaient simultanées, on n'observerait pas de maximum. Les réactions sont donc successives : le triméthylbenzène se forme au dépens du xylène, le tétra- aux dépens du triméthylbenzène ; bien que le maximum de formation du dérivé penta n'ait pu être observé, il est vraisemblable que ce dernier se forme à partir du tétraméthylbenzène.

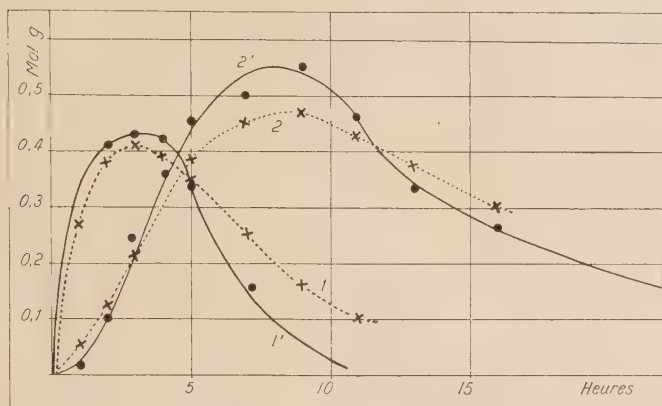


Fig. 3.

- 1 Triméthylbenzène théorique ;
 1' Triméthylbenzène expérimental ;
 2 Tétraméthylbenzène théorique ;
 2' Tétraméthylbenzène expérimental,

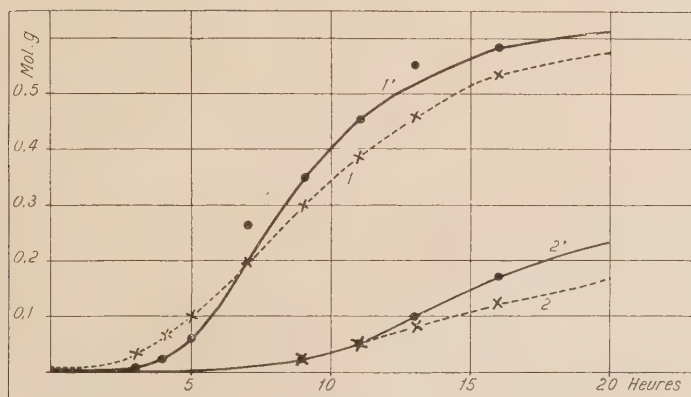


Fig. 4.

- 1 Pentaméthylbenzène théorique ;
 1' Pentaméthylbenzène expérimental ;
 2 Hexaméthylbenzène théorique ;
 2' Hexaméthylbenzène expérimental.

Courbe de formation du triméthylbenzène (fig. 3).

Si on admet l'hypothèse ci-dessus des réactions successives, la vitesse de la formation du triméthylbenzène sera :

$$\frac{dy}{dt} = kx - k_1y,$$

en appelant x la quantité de xylène, y la quantité moléculaire de triméthylbenzène présente à l'instant t , et k_1 la constante de transformation du tri- en tétraméthylbenzène, k étant la constante (0,0063) antérieurement trouvée pour le passage du xylène au triméthylbenzène.

Remplaçons x par sa valeur ; on a :

$$\frac{dy}{dt} = e^{-kt} - k_1y,$$

équation dont l'intégrale générale est :

$$y = ae^{-kt} + be^{-k_1t}$$

a et b étant deux constantes d'intégration qui se déterminent en remarquant que : pour $t = 0$, $y = 0$, et :

$$\frac{dy}{dt} = k = -ka - k_1b.$$

D'où :

$$a = -b = \frac{k}{k_1 - k}.$$

On aura donc :

$$y = \frac{k}{k_1 - k} (e^{-kt} - e^{-k_1t}).$$

Si on fait $k_1 = 50 \cdot 10^{-4}$, la quantité moléculaire y de triméthylbenzène formée au bout du temps t peut être calculée en assez bon accord avec l'expérience, tout au moins pendant les six premières heures de réaction.

Le tableau V renferme les valeurs calculées et trouvées de y . L'accord est assez satisfaisant pendant les six premières heures de méthylation. A partir de la septième heure, les valeurs expérimentales de y sont inférieures aux valeurs

calculées : désaccord qui peut être expliqué par la formation des produits de résinification.

TABLEAU V

Temps h.	1	2	3	4	5	7	9	11
<i>y</i> calculé.	0,27	0,38	0,41	0,39	0,35	0,25	0,16	0,10
<i>y</i> trouvé	0,30	0,41	0,42	0,42	0,33	0,15	0,05	0,02

A partir de la septième heure, les valeurs calculées sont notablement inférieures aux valeurs expérimentales. La résinification qui est encore peu importante ne suffit peut-être pas à l'expliquer. Mais au fur et à mesure que le xylène disparaît, certains produits formés tendent à se séparer sous forme solide (en particulier l'hexaméthylbenzène); le tétraméthylbenzène 1.2.3 4.5 tend également à rompre l'homogénéité du mélange réactionnel. Le raisonnement ci-dessus n'est évidemment valable que pour les premières heures de la réaction.

L'équation proposée :

$$y = \frac{63}{13} (e^{-0,005 t} - e^{-0,0063 t})$$

est cependant fort utile. Elle fixe la durée de réaction correspondant au maximum de formation du triméthylbenzène, en bon accord avec l'expérience; on calcule en effet ce maximum en écrivant que la dérivée de la fonction *y* ci-dessus est nulle :

$$0 = \frac{k}{k_1 - k} (k_1 e^{-k_1 t} - k e^{-k t})$$

ou :

$$\text{Log } k_1 - k_1 t = \text{Log } k - k t.$$

Donc :

$$t = \frac{2,3}{k - k_1} \log_{10} \frac{k}{k_1}.$$

On trouve ainsi :

$$t = 178 \text{ minutes,}$$

et en remplaçant t par sa valeur :

$$y = 0,41 \text{ mol./g.}$$

L'expérience montre que le maximum de formation du triméthylbenzène est bien atteint au bout de 180 minutes, et que ce maximum est de 0,42 mol./g. environ.

L'accord est suffisant pour autoriser l'emploi de l'équation établie.

La courbe théorique présente, comme chacun sait, un point d'inflexion dont l'abscisse se calcule en écrivant que la dérivée seconde est nulle :

$$k_1^2 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot e^{-k t} = 0.$$

D'où :

$$t = \frac{2 \times 2,3}{k - k_1} \log_{10} \frac{k}{k_1} = 2 \times 178 = 5 \text{ h. } 56.$$

La courbe expérimentale possède un point d'inflexion compris entre la cinquième et la sixième heure. On calcule l'ordonnée correspondante en remplaçant t par sa valeur ; on trouve 0,30, alors que la valeur expérimentale est comprise entre 0,27 et 0,30 mol./g.

Courbe de formation du tétraméthylbenzène (fig. 3).

Si z est la quantité moléculaire du tétraméthylbenzène formée à l'instant t , la vitesse de formation de ce dérivé est donnée par l'équation :

$$\frac{dz}{dt} = k_1 y - k_2 z,$$

k_1 étant une constante caractéristique de la transformation du tétra- en pentaméthylbenzène (le temps est compté en minutes).

Remplaçons y par sa valeur :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{kk_1}{k_1 - k} (e^{-kt} - e^{-k_1t}) - k_2 z.$$

L'intégrale générale est de la forme :

$$z = ae^{-kt} + be^{-k_1t} + ce^{-k_2t}.$$

a , b , et c étant des constantes d'intégration que l'on détermine en remarquant que : pour $t = 0$, $y = 0$, et $\frac{dz}{dt} = 0$.

D'où :

$$a + b + c = 0,$$

et :

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= \frac{kk_1}{k_1 - k} (e^{-kt} - e^{-k_1t}) - k_2 (ae^{-kt} + be^{-k_1t} + ce^{-k_2t}) \\ &= -ake^{-kt} - bk_1e^{-k_1t} - ck_2e^{-k_2t}. \end{aligned}$$

En identifiant les coefficients des exponentielles, on a :

$$\begin{aligned} a &= \frac{kk_1}{(k_1 - k)(k_2 - k)}, \\ b &= \frac{kk_1}{(k - k_1)(k_2 - k_1)}, \\ c &= \frac{kk_1}{(k_2 - k_1)(k_2 - k)}. \end{aligned}$$

Donc :

$$z = k/k_1 \left(\frac{e^{-kt}}{(k_1 - k)(k_2 - k)} + \frac{e^{-k_1t}}{(k - k_1)(k_2 - k_1)} + \frac{e^{-k_2t}}{(k - k_2)(k_1 - k_2)} \right)$$

En choisissant pour k_2 la valeur : $k_2 = 20.10^{-4}$, et en remplaçant k et k_1 par leurs valeurs, on obtient l'équation :

$$z = 3.150 \left(\frac{e^{-0.0063t}}{559} + \frac{e^{-0.002t}}{1290} - \frac{e^{-0.005t}}{390} \right)$$

qui représente assez bien les résultats de l'expérience pendant les onze premières heures de la méthylation. Le tableau VI renferme les valeurs calculées et trouvées de z .

A partir de la onzième heure, les quantités calculées sont notablement supérieures aux quantités trouvées, probablement pour les mêmes raisons que précédemment.

TABLEAU VI

Temps h.	1	2	3	4	5	7	9	11	13	16	26
ε calculé	0,05	0,13	0,23	0,32	0,39	0,46	0,47	0,43	0,38	0,30	0,10
ε trouvé	0,01	0,10	0,24	0,36	0,45	0,50	0,55	0,46	0,33	0,26	0,12

Mais la durée de réaction correspondant au maximum de formation du tétraméthylbenzène se calcule, grâce à l'équation ci-dessus, en assez bon accord avec l'expérience. Pour cela, écrivons que la dérivée est nulle, développons les exponentielles en série en nous bornant aux trois premiers termes; on trouve que le maximum de formation du dérivé tétraméthylé doit apparaître au voisinage de la neuvième heure, en accord satisfaisant avec l'expérience. Pour l'ordonnée maximum, le calcul donne 0,49 mol./g.

Malgré des écarts parfois sensibles, la courbe expérimentale se développe, d'une façon générale, parallèlement à la courbe théorique. Il est important de remarquer que la première tourne, à l'origine, sa convexité vers les ordonnées négatives. Cette particularité prouve que le tétraméthylbenzène se forme bien aux dépens du dérivé triméthylé, et non à partir du xylène primitif.

La réaction de Friedel et Crafts ne porte que sur un seul substituant comme nous le laissons prévoir ci-dessus.

Courbe de formation du pentaméthylbenzène (fig. 4).

Si u est la quantité moléculaire de pentaméthylbenzène présente à l'instant t , la vitesse de formation de ce dérivé sera (conformément à l'hypothèse des réactions successives) :

$$\frac{du}{dt} = k_2\varepsilon - k_3u,$$

k_3 étant la constante propre de transformation du penta- en hexaméthylbenzène.

Remplaçons x par sa valeur et intégrons. L'intégrale générale est la même que ci-dessus avec un terme supplémentaire en $e^{-k_3 t}$. Les constantes a, b, c, d se calculent en posant la condition :

$$\text{pour } t = 0, a + b + c + d = 0,$$

et en identifiant comme précédemment les coefficients des exponentielles dans le calcul de la dérivée.

Il vient finalement :

$$u = k k_1 k_2 \frac{e^{-k t}}{(k_1 - k)(k_2 - k)(k_3 - k)} + \frac{e^{-k_1 t}}{(k - k_1)(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \\ + \frac{e^{-k_2 t}}{(k - k_2)(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k - k_3)(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)}$$

Si on choisit pour k_3 la valeur : 5.10^{-4} , on obtient, en remplaçant toutes les constantes par leurs valeurs :

$$u = 63 \left(\frac{e^{-0.005 t}}{17,55} + \frac{e^{-0.0005 t}}{39,15} - \frac{e^{-0.0063 t}}{32,42} - \frac{e^{-0.002 t}}{19,35} \right).$$

Les valeurs calculées de u sont inscrites dans le tableau VII ainsi que les valeurs trouvées :

TABLEAU VII

Temps h.	3	4	5	7	9	11	13	16	26
u calculé.	0,03	0,07	0,10	0,20	0,30	0,39	0,46	0,54	0,60
u trouvé.	0,006	0,02	0,06	0,27	0,35	0,43	0,55	0,58	0,64

Au début de la méthylation, les valeurs calculées sont trop élevées. A partir de la septième heure, au contraire, trop faibles.

Ce résultat ne doit pas surprendre, si l'on songe que le

pentaméthylbenzène fut, pour les méthylations de faible durée, isolé directement, par cristallisation dans l'alcool des queues de distillation. La grande solubilité du pentaméthylbenzène dans l'alcool, même très froid, doit nécessairement provoquer des pertes.

Quand la méthylation est de longue durée, la résinification, dont nous n'avons pu tenir compte, abaisse les rendements.

Remarquons que la constante k_3 est mal définie, car ses variations n'ont que peu d'influence sur les valeurs calculées de u .

L'équation proposée traduit cependant assez bien la marche générale de la méthylation. En particulier, les courbes expérimentales et théoriques, tournent nettement leur convexité vers les ordonnées négatives (fig. 4) : la formation du pentaméthylbenzène se produit donc à partir du dérivé précédent.

Courbe de formation de l'hexaméthylbenzène (fig. 4).

Si v est la quantité moléculaire d'hexaméthylbenzène présente à l'instant t , on a évidemment, toujours d'après la même hypothèse :

$$\frac{dv}{dt} = k_3 u - k_4 v,$$

k_4 étant une constante propre de transformation de l'hexaméthylbenzène (formation de produits de résinification, ou méthylation d'une chaîne latérale CH_3).

L'intégrale générale est, en tenant compte des conditions à l'origine :

$$v = k k_1 k_2 k_3 \left(\frac{e^{-k t}}{(k_1 - k) \dots (k_4 - k)} + \frac{e^{-k_1 t}}{(k - k_1) \dots (k_4 - k_1)} + \dots + \frac{e^{-k_4 t}}{(k - k_4) \dots (k_3 - k_4)} \right).$$

Supposons que l'hexaméthylbenzène soit pratiquement le

dernier terme des transformations. k_4 est alors nul, et on a :

$$v = 1 - \frac{k_1 k_2 k_3 e^{-k t}}{(k_1 - k)(k_2 - k)(k_3 - k)} - \frac{k k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k - k_1)(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \\ - \frac{k k_1 k_3 e^{-k_2 t}}{(k - k_2)(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} - \frac{k k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k - k_3)(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} .$$

Remplaçons les constantes par leurs valeurs :

$$v = 1 + \frac{5e^{-0,0063 t}}{32,42} + \frac{15,75e^{-0,002 t}}{19,36} - \frac{6,3e^{-0,005 t}}{17,55} \\ - \frac{63e^{-0,0005 t}}{39,15} .$$

Les valeurs calculées et trouvées de v sont inscrites dans le tableau VIII :

TABLEAU VIII

Temps h.	9	11	13	16	26
v calculé	0,03	0,05	0,08	0,12	0,26
v trouvé. . . .	traces	0,05	0,10	0,17	0,22

Sans être parfaite, la concordance est assez bonne. Comme dans le cas du pentaméthylbenzène, les valeurs expérimentales sont, pour les méthylations de longue durée, inférieures aux valeurs théoriques.

Mais l'allure générale de la réaction est suffisamment bien traduite pour que nous puissions conclure à l'inexistence pratique d'une méthylation des chaînes latérales.

Remarquons que la température de l'expérience (95°) ne convient pas à la préparation de l'hexaméthylbenzène. Au bout de 50 heures, en effet, on calcule que la proportion théorique d'hexaméthylformé ne dépasse pas 70 o/o. Le rendement théorique ne serait quasi-quantitatif qu'après 100 heures de réaction.

Contrôle des équations de formation.

Nous pouvons, à partir des équations ci-dessus, calculer la quantité de ClH dégagé après le temps t . Les valeurs calculées et expérimentales sont inscrites (en mol./g.) dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Temps h.	1	2	3	4	5	7	9	11	13	16	26
ClH calc.	0,36	0,64	0,96	1,24	1,48	1,80	2,12	2,33	2,53	2,72	3,04
ClH trouvé	0,33	0,62	0,90	1,21	1,43	1,97	2,24	2,46	2,72	2,93	3,04

L'accord est très satisfaisant et constitue un argument en faveur de notre représentation de la méthylation.

Conclusions. — L'étude précédente montre que les méthylations sont successives et non simultanées. La formation d'un dérivé quelconque a lieu à partir du dérivé immédiatement inférieur et par substitution d'un seul radical supplémentaire. Certes nous ne voulons pas prétendre que la substitution de deux ou plusieurs radicaux simultanés soit *a priori* interdite. Nos mesures, approximatives, ne peuvent que traduire la marche générale de la méthylation. Mais, à la température fixée, le processus envisagé est le seul qui doit être pratiquement pris en considération.

Si le chlorure d'aluminium ne joue pas un rôle de catalyseur proprement dit, et si formation de complexe il y a, il est bien évident que ce complexe doit se régénérer au fur et à mesure par suite du barbotage continu et constant du chlorure de méthyle. Le complexe éventuel ne peut se former à partir du xylène, car on ne comprendrait pas que la méthylation de celui-ci puisse se représenter par une réaction du premier ordre.

Les constantes déterminées n'ont naturellement qu'une valeur empirique et ne sont valables que pour les conditions expérimentales précédemment définies.

Ces constantes vont cependant nous permettre de préparer sans difficultés, et avec des rendements optima, les différents dérivés méthylés du xylène.

Préparation des dérivés méthylés.

Triméthylbenzènes. — Le maximum de formation est atteint après dégagement de 0,95 mol./g. de ClH par molécule/gramme de xylène mis en jeu. A partir de 5 mol./g. de ce dernier, on a isolé 180 g. de tétraméthylbenzènes purs, soit un rendement de 75 o/o. Ce faible rendement doit être attribué aux difficultés rencontrées pour débarrasser le produit des dernières traces de xylène.

Pour préparer des triméthylbenzènes parfaitement purs, on a intérêt à méthyler davantage, par exemple jusqu'à dégagement de 1,2 mol./g. de ClH par molécule/gramme de xylène. On ne peut attendre que 0,35 mol./g. de produit, mais la diminution de la quantité restante de xylène facilite beaucoup sa purification. Le tri- et le tétraméthylbenzènes se séparent facilement par distillation fractionnée, on n'a pas à craindre l'augmentation de la proportion de ce dernier dans le mélange final.

Les trois isomères du triméthylbenzène peuvent être séparés, péniblement et avec de mauvais rendements, par distillation fractionnée de leur mélange. Il est nécessaire d'opérer sur une assez forte quantité de ce dernier, mais les isomères obtenus sont purs.

Tétraméthylbenzènes. — Le maximum de formation est atteint après le dégagement de 2,20 mol./g. de ClH environ, par molécule/gramme de xylène primitif. On a obtenu 300 g. de tétraméthylbenzènes bruts (à partir de 5 mol./g. de xylène), et 265 g. d'isomères isolés à l'état pur par distillation fractionnée.

Le rendement est de 72 o/o.

Pentaméthylbenzène. — On pourrait pousser la méthylation jusqu'à dégagement de 3 mol. g. de ClH pour une molécule/gramme de xylène. Le maximum de formation du dérivé pentaméthylé ne serait pas encore atteint.

Mais, si la quantité de pentaméthylbenzène attendu est de l'ordre de 0,6 mol./g., celle d'hexaméthylbenzène encore présente dans le mélange final serait légèrement supérieure à 0,2 mol./g. La proportion relativement forte de ce dernier dérivé rend longue et pénible la purification du pentaméthylbenzène. Les cristallisations fractionnées dans l'alcool doivent être multipliées pour que le produit final fonde au point exact (51°). La quantité obtenue serait de 0,27 mol./g. Le rendement en produit pur ne serait que de 41 o/o.

Si on arrête la méthylation après le dégagement de 2,4 mol./g. à 2,5 mol. g. de ClH pour une molécule gramme de xylène, la quantité de dérivé pentaméthylé théoriquement formé est de 0,4 mol./g. environ; celle de dérivé hexaméthylé est de l'ordre de 0,05 mol./g. Par contre, 0,4 mol./g. de tétraméthylbenzènes sont présents dans le mélange final. Mais leur séparation par distillation n'offre pas de difficultés particulières, et s'effectue avec un bon rendement. D'autre part, la distillation fractionnée sous vide du penta. et de l'hexaméthylbenzène s'effectue désormais avec un rendement satisfaisant. On a donc avantage à éviter une formation trop importante d'hexaméthylbenzène. Un pentaméthylbenzène fondant au point peut ainsi s'obtenir après deux (parfois une seule) cristallisations finales dans l'alcool.

Le rendement en pentaméthylbenzène pur est de 87 o/o par rapport à la quantité théorique formée.

Une méthylation encore moins poussée ne donnerait naissance qu'à de trop faibles quantités de dérivé pentaméthylé.

Remarque. — Nous avons effectué diverses méthylations afin de vérifier si les proportions des produits formés étaient en accord avec les équations précédentes.

Cet accord est toujours satisfaisant. Les constantes précédemment déterminées sont donc valables pour de fortes quantités de xylène mises en jeu, à condition :

1° de toujours employer 20 g. de Cl_3Al par molécule/gramme de xylène ;

2° de toujours méthyler à 95° en présence d'un excès de CH_3Cl .

Hexaméthylbenzène. — La méthylation est poursuivie jusqu'à fin de dégagement de ClH .

Bromuration du pentaméthylbenzène.

Les bromurations ont porté sur 1 mol./g. de pentaméthylbenzène fondant au point (51°), dissoute dans 600 cm^3 de CCl_4 parfaitement sec et en présence de 1,5 g. d'iode.

Le brome en quantité théorique (160 g.) dissous dans 200 cm^3 de CCl_4 , est ajouté goutte à goutte. Cette opération ne doit être commencée qu'après dissolution complète de l'iode ajouté (agiter constamment pendant 20 minutes).

La bromuration est amorcée à chaud, puis poursuivie à froid dès que se manifeste le dégagement de BrH .

Après addition de la quantité théorique de brome, on chauffe au bain-marie pour achever la réaction : décoloration des boules du réfrigérant à reflux.

On détruit l'iode et le brome libres par une solution tiède d'hyposulfite, décante et sèche sur le sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant, et fait cristalliser le produit dans l'acide acétique à 98 o/o, puis dans l'alcool à 95°.

Ces cristallisations sont répétées jusqu'à ce que le point de fusion du dérivé bromé soit exact : 160°5.

Le rendement de la bromuration ne dépasse pas 85 o/o.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DE L'ORGANOMAGNÉSIEN DU BROMOPENTAMÉTHYLBENZÈNE

De même qu'avec certains halogénures, le magnésium ne se combine pas avec le bromopentaméthylbenzène. Malgré l'emploi de limaille, accompagné d'une agitation et d'un chauffage continu, les résultats sont médiocres et parfois complètement nuls, comme c'est le cas avec le bromopentaméthylbenzène.

La raison de cet échec n'apparaît pas nettement. Voyons quelles sont les conclusions que Grignard (1) a tirées de nos travaux ainsi que de ceux de divers collaborateurs (2) (H. Clément).

« On peut songer à un empêchement stérique, mais cette explication ne peut être générale, puisqu'on a pu préparer les magnésiens de l'iododiméthylrésorcine et du *p*-diiodobenzène. Il semble que l'inertie apparente soit due le plus souvent à une insolubilité complète de l'éthérate magnésien dans le milieu réactionnel : les premières molécules qui prennent naissance colmatent immédiatement tous les pores, tous les points d'attaque du métal, interdisant ainsi le développement de la réaction. »

Grignard admet que le magnésium puisse toutefois conserver son éclat métallique, comme le prouve l'expérience : les points du métal sur lesquels l'attaque est possible, seraient, du fait de l'état physique, très peu nombreux.

(1) *Comptes Rendus*, **198** (1934), 625.

(2) *Comptes Rendus*, **198** (1934), 665.

Grignard poursuit ainsi :

« J'ai pensé que si l'halogénure récalcitrant était accompagné en quantité convenable d'un halogénure très actif vis-à-vis du magnésium, et donnant un magnésien très soluble, la vivacité de cette réaction accessoire suffirait pour décaper constamment la surface métallique, peut-être aussi activer le premier halogénure et lui permettre de poursuivre sa transformation.

J'ai choisi comme auxiliaire le bromure d'éthyle en raison de ses propriétés et de son prix. On l'ajoute à l'halogénure étudié et l'on opère avec ce mélange comme dans les cas ordinaires ; il ne s'agit donc plus d'un décapage préalable du magnésium comme on l'a déjà fait tant de fois de divers côtés, mais d'une action continue soit sur le métal, soit sur l'halogénure, soit sur les deux à la fois.

Après une série d'essais, nous avons reconnu que des quantités équimoléculaires des deux halogénures constituaient le réactif optimum, à raison d'une molécule du mélange par litre d'éther anhydre, en présence d'un excès ne dépassant pas 25 o/o de tournure de magnésium. La réaction s'amorce en chauffant pendant 2 minutes au bain-marie ; elle s'entretient ensuite facilement, et, pour la quantité ci-dessus, elle est terminée en 1 heure 1/2 environ. L'addition d'iode n'offre aucun avantage. »

La plupart de nos opérations furent conduites avec 0,2 mol./g. de bromopentaméthylbenzène, autant de bromure d'éthyle et 10 g. de magnésium (quantité théorique : 9,6 g.).

En fin de réaction, on voit se déposer un précipité fin et cristallin plus ou moins abondant qui, comme on le verra plus loin, est constitué par du Br_2Mg . Ce précipité est d'autant plus abondant que la solution est plus concentrée, c'est-à-dire que la température de réaction est plus élevée. Si la solution magnésienne est très diluée, le précipité se réduit à une couche inférieure très fluide contenant de fins cristaux en suspension.

La quantité d'éther anhydre a donc été portée jusqu'à 600 cm³ pour 0,2 mol./g. d'entraîneur et autant d'entraîné.

Il est parfois utile de chauffer la solution magnésienne au bain-marie, après l'addition d'un halogénure, afin de rendre la réaction plus complète. Mais, dans le cas qui nous occupe, ce chauffage n'est pas recommandable. Il provoque l'augmentation de la quantité formée de Br₂Mg, d'où une diminution du rendement en magnésien cherché.

La totalité du pentaméthylbromobenzène est placée dans le ballon, avec le magnésium, et additionnée de 500 cm³ d'éther. La dissolution n'est complète qu'à chaud. L'entraîneur est d'autre part mélangé à 50 cm³ d'éther. On fait tomber un tiers de la quantité totale de ce dernier dans la solution étherée de pentaméthylbromobenzène, portée à l'ébullition. La réaction s'amorce au bout de quelques minutes. On l'entretient en laissant tomber goutte à goutte la solution de l'entraîneur et à aussi basse température que possible afin de diminuer la proportion de Br₂Mg.

Avant de faire agir sur le magnésien formé les principales fonctions organiques, nous avons tenu à expliquer la formation du Br₂Mg. On remarque aussitôt que la quantité de magnésium demeuré inattaqué est assez importante. On a donc filtré la solution magnésienne dans un courant d'hydrogène sec pour séparer le précipité et le magnésium en excès. On épuise le précipité à l'éther anhydre, dissout le Br₂Mg et pèse le magnésium après séchage. Le précipité demeuré sur filtre est dissous dans l'eau. Cette solution est mise de côté pour y doser le Br₂Mg.

On a, d'autre part, décomposé la solution magnésienne par le traitement habituel : action de la glace, dissolution de la magnésie par l'acide acétique, extraction à l'éther, neutralisation au bicarbonate et séchage.

Donnons maintenant quelques résultats numériques :

Une réaction ayant été effectuée à partir de 0,2 mol./g. d'entraîneur et autant d'entraîné, on sépare, après avoir

chassé l'éther d'extraction, 33 g. d'un produit brut cristallisé. On le dissout dans 200 cm³ d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, on sépare :

a) une fraction I, 9 g. ; puis, après avoir chassé la moitié de l'alcool ;

b) une fraction II, 10 g. ; enfin, après avoir chassé la presque totalité de l'alcool ;

c) une fraction III, 12 g. très solubles dans l'alcool froid.

Les cryoscopies donnent les résultats suivants (dans le benzène et dans l'acide acétique) pour la masse moléculaire :

Fraction I : 177 ; fraction II : 172 ; fraction III : 149.

Cette dernière présente un très net point de fusion : 51°. Elle est donc constituée par du pentaméthylbenzène.

Les fractions I et II ont été coupées par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 95°. On a séparé :

d'une part, les fractions I', I'' dont les masses moléculaires (mesurées par cryoscopie) sont 177 et 179 ;

d'autre part, les fractions II', II'' dont les masses moléculaires sont 177 et 177.

Les fractions I et II semblent donc constituées par un même corps dont la masse moléculaire est voisine de 175.

Nous avons pensé être en présence d'un corps pur que nous avons analysé après nouvelles cristallisations dans l'alcool et dans le benzène :

Analyse. — Trouvé o/o : C, 88,42 ; H, 11,44. Calculé pour C₁₃H₂₀ : C, 88,64 ; H, 11,36.

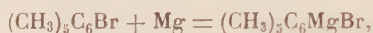
Le produit isolé est de l'éthyl-pentaméthylbenzène dont la masse moléculaire est 176 et dont la composition centésimale est en accord avec les résultats ci-dessus de l'analyse.

La formation de ce carbure est donc analogue à celle du dibenzyle ou à celle du diphenyle qui accompagnent toujours la formation des magnésiens C₆H₅ — CH₂MgX et C₆H₅ — MgX. Les remarques précédentes concernant l'in-

fluence de la température et celle de la concentration sur l'abondance du précipité de Br_2Mg soulignent la similitude des réactions.

Cependant, nous n'avons jamais pu mettre en évidence une formation de dipentaméthylbenzène.

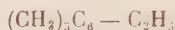
D'après les quantités obtenues de substances (pentaméthylbenzène, 12 g. et éthyl-pentaméthylbenzène, 19 g.), la réaction normale :



s'effectue avec un rendement de $\frac{12}{29,6}$, ou 40 o/o.

La réaction de formation du carbure mixte s'effectue avec un rendement de : $\frac{19}{35,2}$ ou 54 o/o.

La formation de ce carbure :



ne s'effectue pas par double décomposition entre le bromure d'éthylmagnésium et le pentaméthylbromobenzène. En effet, nous avons chauffé plusieurs heures au bain-marie une solution magnésienne de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, additionnée de pentaméthylbromobenzène, sans constater la moindre formation de Br_2Mg . Par décomposition par l'eau, on retrouve toujours la quantité mise en jeu de pentaméthylbromobenzène.

La réaction suivante :



n'a donc pas lieu.

Il est probable que la formation du carbure mixte se produit suivant une réaction analogue à celle de Würtz :



Au cours de nos préparations, il n'a jamais été trouvé, après traitement normal, de quantité importante de bromopentaméthylbenzène : 2 à 5 g. suivant les essais. Cet halogénure se sépare facilement en raison de sa faible solubilité dans l'alcool froid.

Les résultats précédents sont en accord avec la quantité de magnésium récupéré, ainsi qu'avec celle de Br_2Mg qui peut être dosée dans la solution aqueuse précédemment séparée.

En effet, la formation du carbure mixte $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{C}_2\text{H}_5$ ne met en jeu que 1 at./g. de magnésium pour 1 mol./g. d'entraîneur et une d'entraîné. D'après les rendements précédents, la quantité de magnésium entré en réaction doit être de :

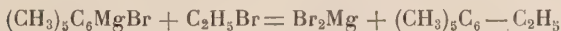
$$2 \times 0,2 \times 0,4 + 0,2 \times 0,54 = 0,268 \text{ at./g. ou } 6,43 \text{ g.}$$

10 — 6,43, soit 3,57 g. de Mg doivent donc demeurer inattaqués, résultat en excellent accord avec celui de l'expérience.

Le dosage de la solution aqueuse de Br_2Mg donne :

$$\text{Br}^+ \text{ trouvé : } 16,9 \text{ g. Calculé : } 17,3.$$

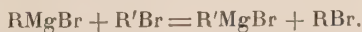
Remarque. — La réaction :



est peu vraisemblable. La nier serait peut-être excessif de notre part. En effet, il ne nous est pas possible de préparer une solution magnésienne de pentaméthylbromobenzène qui ne renferme pas une quantité équivalente de magnésien entraîneur. Signalons cependant que la quantité de carbure mixte formé n'augmente pas si on chauffe la solution magnésienne avec un excès de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Nous attribuerons donc à la réaction de Würtz la formation du carbure $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{R}$.

Urion ⁽³⁾ avait proposé d'expliquer la formation du magnésien non par entraînement (Grignard), mais par une double décomposition :



Cette double décomposition serait favorisée par l'insolubi-

⁽³⁾ *Comptes Rendus*, **198** (1934), 1244.

lité du magnésien $R'MgBr$: insolubilité qui produirait le déplacement d'un équilibre éventuel. Nous ne nions pas la possibilité d'une semblable réaction d'ailleurs admise par Grignard lui-même. Mais, dans le cas considéré, l'hypothèse d'Urion n'est pas satisfaisante. En effet, le précipité observé n'est pas un complexe magnésien, mais du Br_2Mg ;

le rendement en magnésien augmente en même temps que la dilution, ce qui n'est pas favorable à l'hypothèse d'Urion; la double décomposition proposée par Urion et essayée par nous n'a pas lieu;

en opérant en solution plus concentrée (300 cm³ d'éther au lieu de 600), la formation de carbure mixte atteint 67 o/o, le rendement en magnésien du pentaméthylbromobenzène tombe à 30 o/o;

enfin, pour les dilutions adoptées, nous n'avons jamais constaté de précipitation organomagnésienne.

Remarque. — Si on remplace le bromure par l'iodure d'éthyle, le rendement de la réaction magnésienne n'est pas sensiblement modifié.

Pour contrôler nos résultats, nous avons recueilli l'éthane mis en liberté par la décomposition par l'eau de la solution magnésienne (entraîneur : C_2H_5Br) à l'ébullition.

La solution ayant été préparée avec 0,2 mol./g. de chaque halogénure, on obtient 1 850 cm³ d'éthane. Si la formation du carbure mixte n'avait pas lieu, on recueillerait 4 480 cm³ de gaz. Le rendement de la formation du magnésien C_2H_5MgBr est donc de 41 o/o, en accord avec les résultats précédents. On voit d'autre part que, conformément à l'hypothèse de Grignard, le rendement de la formation du magnésien entraîneur est sensiblement égal à celui de la formation du magnésien entraîné. D'après l'hypothèse d'Urion au contraire, si 40 o du C_2H_5Br passent à l'état de C_2H_5MgBr dans la solution finale, le rendement en $(CH_3)_5C_6MgBr$ devrait être 60 et non 40 o/o.

Étudions maintenant l'action de quelques halogénures entraîneurs autres que le bromure ou l'iodure d'éthyle.

1° CH_3I ou CH_3Br . — On constate avec ces halogénures que le précipité de X_2Mg est beaucoup moins abondant, parfois même inexistant. Le carbure mixte, séparé après traitement de la solution magnésienne, est de l'hexaméthylbenzène en faible quantité (10 à 20 o/o). On aura donc parfois intérêt à remplacer le bromure d'éthyle par les halogénures ci-dessus. Il nous est apparu que le rendement de la formation du carbure R-R' dépend principalement de la nature du radical et très peu de celle de l'halogène.

L'obtention de l'hexaméthylbenzène, facile à caractériser par son point de fusion (164°), confirme notre hypothèse sur la formation d'un carbure mixte.

2° $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$. — Employant le bromure d'allyle, nous avons pu mettre en évidence la formation d'allyl-pentaméthylbenzène.

La réaction fut effectuée avec 10 g. de Mg, 0,2 mol./g. de pentaméthylbromobenzène et 0,2 mol./g. de bromure d'allyle. On récupère 2,3 g. de métal inattaqué. Après traitement habituel, on sépare par cristallisation fractionnée dans 200 cm³ d'alcool :

a) une fraction I, 11 g. insolubles dans l'alcool froid. Puis, par concentration du filtrat au double,

b) une fraction II, 5 g. Puis, par concentration au quadruple,

c) une fraction III, 4 g. Enfin, après avoir chassé la presque totalité de l'alcool,

d) une fraction IV, 12 g.

La mesure des masses moléculaires par cryoscopie donne les résultats suivants :

Fraction I : 181 ; fraction II : 178 ; fraction III : 145 ; fraction IV : 149.

Les fractions I et II ont été coupées par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. On obtient I' et I'' d'une part, et

II' et II'' d'autre part. Les masses moléculaires trouvées sont :

$$I' : 188 ; I'' : 184 ; II' : 189 ; II'' : 150.$$

En soumettant ces quatre fractions à une recristallisation, on obtient finalement trois fractions dont les masses moléculaires sont comprises entre 187 et 189 (au total 15 g.), et une fraction (1 g.) de masse moléculaire 149, fondant nettement à 51°, et par conséquent constituée par du pentaméthylbenzène.

Les fractions III et IV, après recristallisation, fondent nettement à 51° ; leur masse moléculaire est 147. Elles sont donc formées de pentaméthylbenzène.

Le bilan de l'opération est donc :

1° 17 g. de pentaméthylbenzène ; le rendement de la réaction magnésienne normale est donc de 57 o/o ;

2° 15 g. d'un produit considéré comme pur car il est impossible de le fractionner par de nouvelles cristallisations.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 89,17 ; H, 10,74. Calculé pour $C_{14}H_{20}$: C, 89,36 ; H, 10,64.

Le carbure obtenu est bien l'allyl-pentaméthylbenzène dont la masse moléculaire calculée est 188, et dont la composition est conforme aux résultats de l'analyse.

L'allyl-pentaméthylbenzène est un corps blanc bien cristallisé ; il se sublime à partir de 128°, et, chauffé rapidement, fond à 135°.

Le rendement en carbure mixte est de 40 o/o. On n'a pas retrouvé de pentaméthylbromobenzène non transformé. La quantité de métal ayant disparu doit être sensiblement de :

$$2 \times 0,2 \times 0,57 + 0,2 \times 0,4 = 0,31 \text{ at./g. ou } 7,4 \text{ g.}$$

On doit donc récupérer 2,6 g. de Mg inattaqué, en accord suffisant avec le résultat expérimental ci-dessus.

On remarque comme précédemment que la formation du

carbure mixte augmente avec la température et la concentration de la solution magnésienne.

L'emploi de l'iodure d'allyle conduit aux mêmes résultats.

ACTION DES PRINCIPALES FONCTIONS ORGANIQUES SUR LE MAGNÉSIE DU PENTAMÉTHYLBROMOBENZÈNE

1. — Action de l'anhydride carbonique.

On fait passer un courant de CO_2 parfaitement sec dans la solution magnésienne préparée à partir de 0,2 mol./g. de pentaméthylbromobenzène et autant de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. La réaction, très énergique, doit être modérée par une basse température (0°). Le complexe formé avec l'anhydride carbonique précipite partiellement. On décompose par le traitement habituel et chasse l'éther d'extraction.

Si on traite séparément par la glace pilée le précipité et la solution étherée, on constate que le premier seul réagit énergiquement avec mise en liberté de magnésie. Nous constaterons fréquemment l'insolubilité, au moins partielle du complexe magnésien obtenu par action d'une fonction organique. On y remédie par une agitation énergique du mélange réactionnel.

On pourrait supposer que le déplacement de l'équilibre



envisagé par Urion, s'il n'a pas lieu lors de la préparation du magnésien primitif, intervient cependant quand un groupement fonctionnel précipite ce magnésien à l'état de nouveau complexe insoluble. Remarquons toutefois qu'on n'a jamais constaté, en fin de réaction, l'existence d'halogénure entraîneur libre, facile à séparer si on remplace le bromure par l'iodure d'éthyle.

Il ne semble donc pas que le magnésien entraîneur ait par-

ticipé, tout au moins en forte proportion, à la réaction de double décomposition ci-dessus.

Après traitement habituel, le produit brut est repris par 200 à 300 cm³ d'alcool bouillant. Par cristallisation fractionnée, on isole :

a) 2 g. de pentaméthylbromobenzène non transformé, caractérisé par son point de fusion (161°) et par sa cryoscopie (masse moléculaire trouvée 224, calculée 227);

b) 17 g. d'éthyl-pentaméthylbenzène caractérisé par son point de fusion (135°) et sa cryoscopie (masse moléculaire trouvée 174, calculée 176); on a vérifié que les points de fusion et les résultats des cryoscopies demeuraient inchangés après nouvelle cristallisation dans l'alcool et recristallisation dans le benzène;

c) 15 g. d'un produit blanc bien cristallisé, séparé par concentration au double de la solution alcoolique. C'est l'acide pentaméthylbenzoïque déjà préparé par Jacobsen⁽⁴⁾. Il fut caractérisé par son point de fusion (210°, Jacobsen 210°5) et par sa cryoscopie (masse moléculaire trouvée 199, calculée 192). Pour plus de certitude, on a effectué son analyse :

Analyse. — Trouvé 0/0 : C, 74,2; H, 8,30. Calculé : pour C₁₂H₁₆O₂. C, 75,0; H, 8,33.

d) enfin 2 g. de pentaméthylbenzène dus à une action incomplète de l'anhydride carbonique.

La quantité trouvée de carbure mixte montre que le rendement de la formation de (CH₃)₅C₆MgBr n'a pas dépassé 50 0/0. Celui de la carbonatation est de 78 0/0, calculé à partir de la quantité de magnésien réellement formé, et de 39 0/0 seulement à partir de la quantité primitive de pentaméthylbromobenzène. La carbonatation s'effectue donc normalement.

(⁴) *Berichte deuts. chem. Ges.*, 32 (1889), 1221.

Action de l'aldéhyde formique.

Alcool pentaméthylbenzylique

$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CH}_2\text{OH}$, soit $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$.

Les résultats de la cryoscopie guidant nos cristallisations fractionnées, nous avons remplacé, comme entraîneur, le bromure d'éthyle par celui de méthyle. En effet, la masse moléculaire du carbinol attendu (178, est très voisine de celle de l'éthyl-pentaméthylbenzène (176). Nous avons pensé que cette coïncidence compliquerait singulièrement la séparation du produit final.

Un essai préliminaire a d'autre part mis en évidence la faible solubilité du complexe magnésien formé par action de l'aldéhyde formique à l'état de vapeur. Opérant toujours avec 0,2 mol./g. de pentaméthylbromobenzène et 10 g. de Mg, on a porté à 1 200 cm³ la quantité d'éther. Après avoir placé dans le ballon la totalité de ces réactifs, on fait barboter un violent courant de CH_3Br . La réaction, amorcée en portant la solution à l'ébullition, se poursuit à froid.

L'aldéhyde formique est obtenu par décomposition du trioxyméthylène. Celui-ci, préalablement séché dans le vide, est placé dans un ballon auxiliaire chauffé au bain de sable. Un tube large et aussi court que possible conduit les vapeurs au sein de la solution magnésienne continuellement agitée. Des écrans d'amiante protègent cette dernière.

La réaction, au début très énergique, se ralentit rapidement. L'ébullition cesse, et une fin de réaction n'apparaît pas nettement. On a donc poursuivi la décomposition du trioxyméthylène jusqu'à perte de poids égale au double de la quantité théorique calculée en ne tenant pas compte de la formation du carbure mixte.

Le mélange final est traité par l'acide sulfurique étendu afin de décomposer le trioxyméthylène reformé. On extrait à l'éther, neutralise au bicarbonate, sèche et chasse l'éther.

On doit chercher à séparer :

1° De l'hexaméthylbenzène résultant de l'action de CH_3Br sur $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{Br}$ en présence de Mg ;

2° Un peu de pentaméthylbromobenzène non transformé ;

3° Du pentaméthylbenzène provenant d'une action incomplète de l'aldéhyde formique ;

4° Enfin, et éventuellement, le carbinol attendu, l'alcool pentaméthylbenzylique.

On reprend le produit brut par 300 cm³ d'alcool bouillant et sépare par cristallisation fractionnée :

a) Une fraction I (1,6 g.) insoluble dans l'alcool chaud ;

b) Une fraction II (5 g.) insoluble dans l'alcool froid ;

c) Une fraction III (14 g.) par concentration de la solution mère au double ;

d) Après avoir chassé la presque totalité de l'alcool, une fraction IV (9,5 g.).

Par une nouvelle cristallisation dans 50 cm³ d'alcool, on coupe la fraction I en deux fractions I' et I'' dont les masses moléculaires apparentes sont 150 et 224. De nouvelles cristallisations dans l'alcool et dans le benzène ne modifient pas ces résultats. Les points de fusion sont nets : 52° et 160°. La fraction I est donc constituée par du pentaméthylbenzène (0,5 g.) et du pentaméthylbromobenzène (1 g.).

Remarque. — Le pentaméthylbenzène pur est très soluble dans l'alcool froid. Sa précipitation ci-dessus doit donc être attribué à un entraînement par le pentaméthylbromobenzène.

La fraction II n'est pas pure, et se coupe par cristallisation nouvelle dans l'alcool en une fraction II' (0,5 g.) fondant (fusion peu nette) à 152°, et une fraction II'' (4 g.) fondant à 140°.

Après nouvelle cristallisation dans l'alcool, II' fond nettement à 160°. La masse moléculaire trouvée par cryoscopie, constante malgré de nouvelles cristallisations, est 224. II' est du pentaméthylbromobenzène.

De même, après recristallisation, la fraction II'' a pour

point de fusion et masse moléculaire constants : 136° et 177.

La fraction III est encore un mélange qui se coupe par nouvelle cristallisation fractionnée en 13 g. d'hexaméthylbenzène (P. F. 163° ; M trouvée 162°) et 0,3 g. d'un produit fondant nettement à 137° et ayant 177 pour masse moléculaire (constante malgré de nouvelles cristallisations).

Quant à la fraction IV, elle est constituée par du pentaméthylbenzène sensiblement pur.

En résumé, nous avons donc séparé :

1,5 g. de pentaméthylbromobenzène,

13 g. d'hexaméthylbenzène,

10 g. de pentaméthylbenzène,

4,3 g. d'un produit fondant à 136° - 137° et dont la masse moléculaire trouvée est 177.

Ce dernier est l'alcool pentaméthylbenzylique attendu (M calculée 178) comme le vérifie l'analyse suivante :

Analyse. — Trouvé 0/0 : C, 80,77 ; H, 10,30. Calculé pour $C_{12}H_{18}O$: C, 80,90 ; H, 10,11.

La quantité récupérée d'hexaméthylbenzène montre que la formation du carbure mixte atteint environ 40 0/0. Le rendement de la réaction de l'aldéhyde (calculé à partir du pentaméthylbromobenzène-magnésium réellement formé) est donc de : 20 0/0 seulement.

On devrait donc récupérer une quantité de pentaméthylbenzène sensiblement égale à :

$$0,2 \times 8,6 \times 0,8 \times 148 = 14,2 \text{ g.}$$

10 g. seulement furent isolés, ce qui n'est pas pour surprendre, étant donné la grande solubilité du pentaméthylbenzène dans l'alcool.

La réaction de $H.CHO$ sur le magnésien étudié s'effectue donc normalement, mais son rendement ne dépasse pas 20 0/0, probablement en raison de l'insolubilité du complexe magnésien formé par fixation de l'aldéhyde.

Remarque. — Connaissant désormais le point de fusion

de l'alcool pentaméthylbenzylique, nous avons remplacé, à titre de contrôle, le bromure de méthyle par celui d'éthyle.

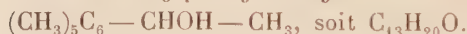
Le produit brut final a été coupé en trois fractions. La séparation du carbinol est, comme nous l'avions prévu, fort ardue. Il est nécessaire de fractionner à nouveau les portions I et II, de réunir la partie la plus soluble de la première à la partie la moins soluble de la seconde; puis, de faire recristalliser plusieurs fois ce mélange en rejetant chaque fois la portion la moins soluble. On parvient finalement à séparer 1 g. d'alcool pentaméthylbenzylique.

Les fractions les moins solubles renferment une forte proportion d'éthylpentaméthylbenzène, ce qui justifie une fois de plus notre hypothèse concernant la formation d'un carbure mixte.

On a vérifié que l'on obtient bien l'acide pentaméthylbenzoïque par oxydation de ce nouveau carbinol au moyen du permanganate. Nous avons essayé de préparer son ester acétique suivant la technique habituelle. Il semble malheureusement qu'il y ait déshydratation partielle. Le produit obtenu, malgré des cristallisations fractionnées répétées, fond tantôt à 109°, tantôt à 85°. Les cryoscopies donnent des masses moléculaires apparentes de 162 et 164. Le manque de matière première ne nous a pas permis de reprendre cet essai.

3. — Action de l'aldéhyde éthylique.

Pentaméthylphénylméthylcarbinol



Les mêmes difficultés se présentent avec l'aldéhyde éthylique. La masse moléculaire du carbinol attendu étant 192, l'emploi du $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ n'offre *a priori* aucun inconvénient. En prévision des pertes occasionnées par de nombreuses cristallisations fractionnées, 0,4 mol./g. de chaque halogénure, 20 g. de magnésium et 1 200 cm³ d'éther ont été mis en jeu.

L'aldéhyde fut obtenu par très lente distillation du paraldé-

hyde commercial pur en présence d'une trace de SO_4H_2 . La quantité théorique d'aldéhyde (calculée en ne tenant pas compte de la formation du carbure mixte) est dissoute dans deux fois son volume d'éther anhydre, puis ajoutée goutte à goutte à la solution magnésienne. La réaction est très énergique. Chaque goutte d'aldéhyde produit l'apparition d'un trouble blanc qui disparaît après agitation. On arrête la réaction quand le trouble blanc persiste. On a alors employé 50 o/o environ de la quantité théorique, quantité en accord avec le rendement approximatif supposé de la formation du magnésien.

La séparation des produits présente de grandes difficultés. J'avais primitivement utilisé la méthode des cristallisations fractionnées et opéré comme suit :

On reprend le produit brut total par 400 cm^3 d'alcool. Par refroidissement, une :

a) fraction I se dépose. Un échantillon de celle-ci se sublime partiellement à partir de 120° laissant un résidu fondant entre 140° et 150° . I n'est pas un corps pur, mais probablement un mélange d'éthyl-pentaméthylbenzène et de pentaméthylbromobenzène. Cette fraction sera étudiée plus loin.

b) La solution alcoolique mère est refroidie à -12° . Une fraction II se dépose, également un mélange, car elle fond, sans point de fusion défini, entre 132° et 140° . La cryoscopie donne une masse moléculaire apparente de 172, ce qui indiquerait l'éthylpentaméthylbenzène, mais impur, car son point de fusion est trop élevé. L'essai au sodium montre que cette fraction contient des traces de brome. Elle sera étudiée plus loin.

c) On a alors chassé l'alcool du filtrat, et distillé sous vide le produit déposé. Entre 90° et 100° sous 3 mm. passe du pentaméthylbenzène brut fondant à 46° et de masse moléculaire apparente 137. Après recristallisation, le point de fusion s'élève à 50° et la masse moléculaire à 146. Le pentaméthyl-

benzène brut était vraisemblablement souillé par le butanol secondaire provenant de l'action de l'aldéhyde sur le magnésien entraîneur C_2H_5MgBr .

On poursuit la distillation du produit restant dans le ballon. Entre 100° et 130° sous 3 mm. passe une :

d) fraction IV dont le point de fusion n'est pas net (environ 104°) ; enfin, entre 130° et 140° sous 3 mm. passe :

e) une fraction V.

Etude de la fraction I. — La fraction I est reprise par 200 cm^3 d'alcool froid. On essore la fraction I' non dissoute, et évapore le filtrat presque à sec : I''. I'' est de l'éthyl-pentaméthylbenzène caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie.

La fraction I' est traitée sur filtre par 100 cm^3 d'alcool bouillant ; une partie reste encore sur filtre : I'(a), une autre passe en solution : I(b).

I(a) n'est pas un corps pur. Par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, on obtient deux fractions : l'une moins soluble I'(a') fondant à 160° constituée par du pentaméthylbromobenzène n'ayant pas réagi, et l'autre I'(a'') dont la masse moléculaire par cryoscopie est 193, mais dont le point de fusion n'est pas net (140° - 150°) ; I'(a'') pourrait être l'alcool attendu ($M = 192$).

I(b) est constitué par de l'éthyl-pentaméthylbenzène, caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie.

En résumé, la fraction I était donc constituée par un peu de pentaméthylbromobenzène, de l'éthyl-pentaméthylbenzène en forte proportion, enfin par un produit dont la masse moléculaire est 193, mais qui n'est pas encore pur.

Etude de la fraction II. — Par recristallisation dans l'alcool, on sépare une fraction moins soluble II', qui fond nettement à 141° et dont la masse moléculaire apparente est 193, et une fraction plus soluble II'' que l'on fait recristalliser à nouveau, et qui est un mélange de pentaméthylbenzène et d'éthyl-pentaméthylbenzène. Les constantes de ces frac-

tions demeurent fixes malgré de nouvelles cristallisations.

II' pourrait être constituée par le carbinol attendu.

Remarques. — Les fractions IV et V, souillées par des goudrons ont dû être abandonnées. Par lavage à l'alcool, on a pu séparer du pentaméthylbenzène, mais le résidu n'a pu être obtenu sous forme cristalline. Par distillation en présence d'une goutte d'acide sulfurique, il n'y a pas perte d'eau. L'alcool attendu n'est donc pas présent dans ces fractions supérieures.

En conclusion, le carbinol attendu est vraisemblablement présent dans la fraction I'(a'') et dans la fraction II'. Ces fractions sont mises de côté.

On a cherché à améliorer les résultats précédents de la façon suivante :

1° Le bromure d'éthyle fut remplacé par celui de méthyle ;

2° On a isolé aussitôt du pentaméthylbromobenzène en n'évaporant pas à sec l'éther d'extraction ; par refroidissement, un peu de dérivé bromé se dépose et on décante la solution surnageante ;

3° On distille le mélange avant de reprendre par l'alcool. De 100° à 110° sous 8 mm., passe un produit brut qui fut soumis à la cristallisation fractionnée dans l'alcool : il est constitué par du pentaméthylbenzène (faible proportion) et de l'hexaméthylbenzène.

Entre 110° et 125°, passent encore ces deux carbures.

Rien ne distille entre 125° et 145° ; la distillation reprend à 145°. On a alors séparé :

a) Une fraction 140°-160° dont la solution alcoolique abandonne, par cristallisation fractionnée, de l'hexaméthylbenzène et un corps impur (pas de point de fusion net) dont la masse moléculaire apparente est 190.

b) Une fraction 160°-210°, soumise également à une cristallisation fractionnée dans l'alcool. On isole encore de l'hexaméthylbenzène, et un corps dont le point de fusion, après une nouvelle cristallisation, est 141°, et la masse molé-

culaire 193. Ces valeurs sont constantes malgré de nouvelles cristallisations.

On a réuni toutes les fractions fondant à 141° , fait cristalliser encore une fois et déterminé la composition centésimale :

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,17 ; H, 10,48. Calculé pour $C_{13}H_{20}O$: C, 81,25 ; H, 10,42.

Masse moléculaire : trouvée, 193 ; calculée, 192.

La formation du pentaméthylphénylméthylcarbinol $(CH_3)_5C_6-CHOH-CH_3$ est donc démontrée. La réaction magnésienne s'effectue normalement.

Les difficultés présentées par la purification font tomber à 5 o/o le rendement calculé à partir de la quantité primitive de pentaméthylbromobenzène.

A titre de contrôle, on a préparé l'acétate de cet alcool. Le rendement est très faible : déshydratation partielle.

L'ester est caractérisé par les constantes suivantes :

P. F. : 157° . Masse moléculaire : trouvée, 231 ; calculée, 234.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 77,59 ; H, 9,74. Calculé pour $C_{15}H_{22}O_2$: C, 76,92 ; H, 9,40.

Le pourcentage trouvé de carbone est un peu fort, probablement en raison de la présence d'un peu de carbure de déshydratation. Le manque de produit nous a empêché de préparer ce carbure.

4. — Action de l'acétone.

Pentaméthylphényldiméthylcarbinol
 $(CH_3)_5C_6-C(OH)(CH_3)_2$ soit $C_{14}H_{22}O$,
et isopropylène-pentaméthylbenzène
 $(CH_3)_5C_6-C(CH_3):CH_2$, soit $C_{14}H_{20}$.

L'acétone réagit très énergiquement sur la solution magnésienne du pentaméthylbromobenzène. Le carbinol tertiaire se déshydratant très facilement, il est prudent de décom-

poser le complexe magnésien, et de concentrer les solutions alcooliques avec précaution.

Chaque goutte d'acétone, soigneusement séchée, tombant dans la solution magnésienne produit un trouble blanc qui disparaît après agitation. La réaction s'arrête dès que le trouble blanc persiste. Il est probable que l'acétone en excès précipite le complexe magnésien.

Avec une solution formée à partir de 0,2 mol./g. de pentaméthylbromobenzène et autant de C_2H_5Br , on a employé jusqu'à fin de réaction 11 g. d'acétone. Supposant la réaction normale, et négligeant la formation du carbure mixte, on calculerait une quantité théorique d'acétone de 23,2 g. Le rendement de la formation du carbure mixte est donc voisin de 47 o/o, en accord général avec les résultats précédents.

La séparation du carbinol par cristallisation fractionnée est facile. On élimine de prime abord un peu de pentaméthylbromobenzène non transformé déposé par concentration de la solution étherée. Puis, reprenant le produit brut restant par l'alcool bouillant, et laissant cristalliser, on sépare :

a) Une fraction I, insoluble dans l'alcool froid. Par concentration au double de la solution mère,

b) Une fraction II. Enfin par évaporation presque complète de l'alcool du filtrat,

c) Une fraction III.

Etude de la fraction I. — Celle-ci n'est pas un corps pur. Par cristallisation fractionnée dans le benzène anhydre, on sépare une fraction moins soluble I' et une fraction plus soluble I''. La première est constituée par le carbure de déshydratation du carbinol attendu : l'isopropylène-pentaméthylbenzène $(CH_3)_5C_6 - C(CH_3) = CH_2$.

En effet, la masse moléculaire trouvée, constante malgré de nouvelles cristallisations, est 187 (calculée 188).

Analyse. — Trouvé o/o : C, 89,63 ; H, 10,53. Calculé pour $C_{14}H_{20}$: C, 89,36 ; H, 10,63.

L'isopropylène-pentaméthylbenzène se sublime à 122° et

ne doit pas être confondu avec l'allylpentaméthylbenzène $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ déjà préparé par action du bromure d'allyle sur le pentaméthylbromobenzène en présence de magnésium.

La fraction I'' est constituée par de l'éthylpentaméthylbenzène comme le montrent le point de fusion et la cryoscopie.

Etude de la fraction II. — Celle-ci est encore un mélange que l'on reprend par 100 cm³ d'alcool. Par cristallisation fractionnée, on sépare une portion moins soluble principalement formée de carbure mixte; on concentre le filtrat; une fraction plus soluble se dépose à son tour, dont la masse moléculaire trouvée, et constante avant et après nouvelle cristallisation, est 203. C'est le pentaméthylphényldiméthylcarbinol attendu $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ dont la masse moléculaire calculée est 206.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,83; H, 10,79. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C, 81,55; H, 10,68.

Le pentaméthylphényldiméthylcarbinol fond à 134° avec décomposition.

Il fut déshydraté en présence d'une trace d'acide sulfurique. On obtient et caractérise facilement le carbure éthylénique correspondant déjà obtenu (M trouvée, 191).

Le rendement de la formation totale du carbinol, calculé à partir du pentaméthylbromobenzène primitif, ne dépasse pas 25 o/o dont près de la moitié est déjà déshydratée.

Remarque. — Si on remplace le bromure par l'iodure d'éthyle, on obtient uniquement le carbure de déshydratation.

L'emploi de CH_3Br facilite encore la séparation du carbinol. On reprend le produit brut par 200 cm³ d'alcool bouillant. Le carbure mixte, l'hexaméthylbenzène, très peu soluble cristallise le premier; le carbinol se dépose ensuite, après concentration à 100 cm³ de la solution mère. La déshydratation est peu importante, à condition de concentrer dans le vide. Le rendement atteint alors 40 o/o.

5. — *Action du formiate d'éthyle.*

Pentaméthylbenzaldéhyde $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHO}$, soit $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$.

La réaction de Grignard, normale, devrait conduire à un alcool secondaire, le dipentaméthylphényl-carbinol symétrique $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHOH} - \text{C}_6(\text{CH}_3)_5$, par action de deux molécules de magnésien sur une molécule d'aldéhyde.

Mais, la réaction de Grignard s'effectuant en deux phases, la formation d'un carbinol dissymétrique $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHOH} - \text{R}$ est également possible. La deuxième phase de la réaction mettrait en jeu une molécule de magnésien entraîneur RMgX au lieu d'une deuxième molécule de $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{MgBr}$.

On a fait réagir le formiate d'éthyle (en solution éthérée à 30 o/o) sur la solution magnésienne habituelle (0,2 mol./g. de chaque halogénure, 1 000 cm³ d'éther) ; CH_3I et CH_3Br furent employés comme entraîneurs. L'introduction du formiate précipite le complexe magnésien en même temps qu'apparaît une coloration violette qui disparaît avec un excès de réactif. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène.

La réaction se poursuit normalement, puis cesse après l'addition de 18 g. de $\text{H.COOC}_2\text{H}_5$. Nous ne sommes pas parvenus à la pousser davantage, bien que la solution ait été portée à l'ébullition.

La quantité utilisée de formiate est trop forte pour que seule ait lieu la réaction normale conduisant à un alcool secondaire symétrique. En admettant, ce qui est manifestement faux, que la formation du magnésien soit quantitative, 14 g. 8 seulement de formiate auraient dû entrer en réaction.

Après traitement habituel et élimination du pentaméthylbromobenzène au sein de la solution éthérée, on reprend le produit brut par l'alcool et abandonne à la cristallisation.

Par refroidissement de la solution alcoolique, on sépare encore un peu de $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{Br}$ caractérisé par son point de

fusion (161°) et sa cryoscopie (M trouvée 224, calculée 227). Par concentration au double du filtrat, on isole après refroidissement :

a) Une fraction I ; enfin, après avoir évaporé presque à sec la solution mère.

b) Une fraction II constituée par du pentaméthylbenzène.

Etude de la fraction I. — Celle-ci, qui n'est pas un corps pur est fractionnée, par de nouvelles cristallisations. On sépare finalement :

1° Une fraction moins soluble I' constituée par du pentaméthylphényl-méthylcarbinol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ déjà préparé et caractérisé par son point de fusion 141° et sa cryoscopie (M trouvée 194, calculée 192) ;

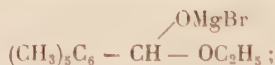
2° Une fraction plus soluble I'' donnant les réactions de Schiff et de la résorcine. La masse moléculaire est constante malgré de nouvelles cristallisations : 176. Le point de fusion est bien défini : 130°5. Nous sommes en présence de pentaméthylbenzaldéhyde $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHO}$ (M calculée 176), comme le montre l'analyse.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,3 ; H, 9,10. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$: C, 81,8 ; H, 9,1.

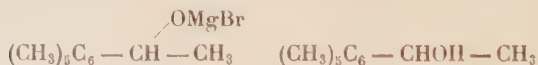
Remarque. — Malgré plusieurs essais, le carbinol symétrique $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHOH} - \text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ n'a jamais été mis en évidence.

Les résultats précédents montrent que le formiate d'éthyle réagit de la façon suivante :

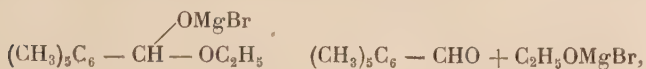
1° Une molécule de formiate fixe une molécule de magnésien $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{MgBr}$ pour donner le complexe normal :



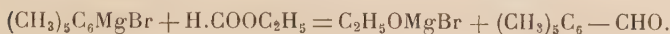
2° Ce complexe agit partiellement sur une nouvelle molécule de magnésien, mais de magnésien entraîneur seulement pour donner un carbinol :



et se coupe partiellement pour donner naissance à la pentaméthylbenzaldéhyde :



réaction équivalente à une double décomposition :



Remarque. — Si notre schéma de la réaction est exact, on doit en remplaçant le bromure de méthyle par celui d'éthyle, obtenir du pentaméthylphényl-éthyl-carbinol et de la pentaméthylbenzaldéhyde. Cet essai fut réalisé ci-dessous, à titre de contrôle.

Pentaméthylphényl-éthyl-carbinol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHOH} - \text{C}_2\text{H}_5$ soit $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$. — On opère comme ci-dessus. L'éthyl-pentaméthylbenzène cristallise le premier au sein de la solution alcoolique. Dans les fractions plus solubles, on isole assez facilement le carbinol attendu, caractérisé par sa cryoscopie (M trouvée 209°, calculée 206°) et par sa composition centésimale.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,23 ; H, 10,93. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$: C, 81,55 ; H, 10,68.

Le pentaméthylphényl-éthyl-carbinol fond à 146°.

Dans les fractions de queue, on isole le pentaméthylbenzaldéhyde caractérisé par son point de fusion 131° et sa cryoscopie (M trouvée 175, calculée 176).

Ces résultats confirment la formation d'un carbinol mixte par action sur le formiate d'éthyle d'une molécule de magnésien entraîné et d'une de magnésien entraîneur.

Pentaméthylphényl 1-propylène 1 $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2$ soit $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$. — On a préparé le carbure de déshydratation correspondant au carbinol précédent. Il fut caractérisé par sa cryoscopie (M trouvée 188, calculée 187) et sa composition centésimale.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 89,87 ; H, 10,01. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$: C, 89,36 ; H, 10,63.

Ce carbure fond à 139°.

Remarque. — On l'a préparé l'oxime du pentaméthylbenzaldéhyde suivant la technique habituelle. La réaction n'est pas totale malgré une ébullition à reflux de plusieurs heures. On éprouve quelque difficulté à séparer l'oxime formée de l'aldéhyde non transformé.

L'oxime a cependant été nettement caractérisée par sa cryoscopie (M trouvée 197, calculée 191), et sa teneur en azote déterminée par la méthode de Dumas : trouvée 6,98, calculée 7,32 o/o.

6. — Action de l'acétate d'éthyle.

Pentaméthylacétophénone $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$ soit $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$.

Cette opération a été conduite comme la précédente en utilisant comme entraîneur le bromure de méthyle. L'addition de l'acétate, dissous dans deux fois son volume d'éther, provoque une réaction régulière sans formation de précipité. La réaction s'arrête après l'addition de 80 o/o de la quantité théorique, calculée en supposant que la deuxième phase de la réaction de Grignard normale n'a pas lieu.

La séparation des produits finaux s'effectue comme précédemment. Par ordre de solubilité croissante, on sépare :

a) Une fraction I, mélange de deux substances séparables par cristallisation fractionnée. La première, très peu soluble, est de l'hexaméthylbenzène caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie. La deuxième, soluble, doit être soumise à trois nouvelles cristallisations avant de présenter un point de fusion défini 150°-151° et une masse moléculaire apparente constante : 187.

b) Par concentration de la solution mère, on isole une fraction II constituée par un corps pur fondant à 150° et de masse moléculaire trouvée 189.

c) Enfin après avoir chassé la totalité de l'alcool, on isole le butanol tertiaire résultant de l'action normale de l'acétate d'éthyle sur le CH_3Br .

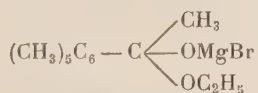
Les portions fondant à 150° ont été soumises à de nouvelles cristallisations fractionnées. Les points de fusion et les masses moléculaires apparentes des différentes fractions obtenues demeurent constants : 150° - 151° et 187° - 189° . Nous sommes en présence de pentaméthylacétophénone (M calculée 190) comme le vérifie la composition centésimale.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,0; H, 9,3. Calculé pour $C_{13}H_{18}O$: C, 82,1; H, 9,47.

Le rendement calculé à partir du pentaméthylbromobenzène primitif est de 40 o/o.

La formation d'un carbinol tertiaire symétrique ou mixte n'a pas été mise en évidence.

Une molécule de $(CH_3)_5C_6MgBr$ se fixe donc sur l'acétate d'éthyle :



le complexe ci-dessus ne réagit pas avec une deuxième molécule de magnésien quelle qu'elle soit, mais se coupe pour donner la pentaméthylacétophénone :



La réaction est analogue à la double décomposition :



Remarque. — Si, à titre de contrôle, on remplace le bromure de méthyle par celui d'éthyle, on isole de l'éthyl-pentaméthylbenzène et cette même cétone.

7. — Action de l'ester orthoformique.

Pentaméthylbenzaldéhyde



L'ester orthoformique ne réagit pas à froid sur la solution magnésienne (préparée avec CH_3Br comme entraîneur). On a donc chauffé 2 heures à l'ébullition; après avoir ajouté la

quantité théorique d'ester calculée en négligeant la formation du carbure mixte et en supposant que la réaction magnésienne conduit normalement à un aldéhyde.

Par cristallisation fractionnée du produit brut dans 200 cm³ d'alcool, on isole :

a) Une fraction I, insoluble dans l'alcool froid. Après concentration au double,

b) Une fraction II. Enfin, après avoir chassé la presque totalité de l'alcool,

c) Une fraction III.

La fraction I, par une nouvelle cristallisation fractionnée dans 100 cm³ d'alcool, abandonne :

De l'hexaméthylbenzène caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie, et de l'aldéhyde pentaméthylbenzoïque $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 - \text{CHO}$, déjà préparé, reconnu par son point de fusion (131°) et sa cryoscopie (M trouvée 174, calculée 176). Ces résultats demeurent constants malgré de nouvelles cristallisations.

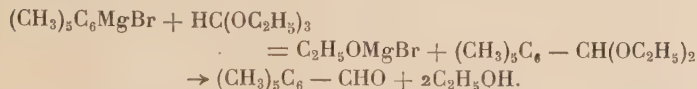
La fraction II renferme encore un peu de pentaméthylbenzaldéhyde et du pentaméthylbenzène. La fraction III est constituée par du pentaméthylbenzène. La forte proportion de ce dernier montre que la réaction de l'ester orthoformique n'est pas complète. Le rendement en aldéhyde, calculé à partir du pentaméthylbromobenzène primitif, ne dépasse pas 20 o/o.

On a cherché à améliorer ce rendement en utilisant une plus forte quantité d'ester, mais sans succès.

Remarque. — Au cours de cette opération, comme au cours de la plupart des opérations effectuées avec CH_3Br comme entraîneur, le précipité de N_2Mg , observé lors de la préparation du magnésien, est peu abondant. Corrélativement, on n'a isolé que 1 à 2 g. d'hexaméthylbenzène. Il semble se confirmer que la formation du carbure mixte est moins importante avec le bromure de méthyle. D'autre part, 68 o/o du pentaméthylbromobenzène ont été retrouvés

à l'état de pentaméthylbenzène. La formation du carbure mixte devait atteindre 20,0/o au maximum.

La réaction de l'ester orthoformique sur le magnésien étudié s'effectue donc normalement. Elle conduit à un acétal immédiatement transformé en aldéhyde :



On a vérifié ces résultats en remplaçant le bromure de méthyle par celui d'éthyle. On obtient de l'éthyl-pentaméthylbenzène et du pentaméthylbenzaldéhyde.

8. — Action du chlorure d'acétyle.

Pentaméthylphényl-éthyl-méthyl-carbinol

$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, soit $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$.

Le chlorure d'acétyle réagit très énergiquement, mais la réaction s'arrête après l'addition de 60 o/o de la quantité théorique de chlorure, calculée en négligeant la formation du carbure mixte et en supposant que la réaction se borne à la première phase. On opérait avec 0,2 mol./g. de chaque halogénure, l'entraîneur étant $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

On isole, suivant la technique maintes fois décrite :

a) Une fraction I constituée par de l'éthyl-pentaméthylbenzène, sensiblement pur après recristallisation, et caractérisé par son point de fusion et sa cryoscopie ;

b) Une fraction II, qui, par lavage à l'alcool froid, peut être coupée en une fraction moins soluble II' et une fraction très soluble II''.

Après deux nouvelles cristallisations, la fraction II' fond nettement à 151°. Sa masse moléculaire est 187. C'est la pentaméthylacétophénone déjà préparée.

II'' est un mélange de la cétone ci-dessus avec un peu de pentaméthylbenzène.

c) Une fraction III, très soluble dans l'alcool, et isolée

par évaporation complète de ce dernier. Après recristallisation, le produit fond nettement à 52°. C'est du pentaméthylphényl-éthyl-méthyl-carbinol, comme le montre l'analyse suivante :

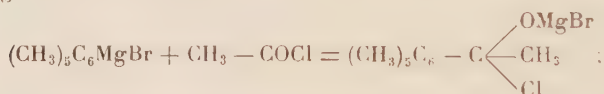
Masse moléculaire par cryoscopie : trouvée, 214 ; calculée, 220.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 81,0 ; H, 10,8. Calculé pour $C_{15}H_{24}O$: C, 81,8 ; H, 10,9.

Calculé à partir de l'halogénure primitif, le rendement en cétone est de 38 o/o, en carbinol de 17 o/o. La déshydratation de ce dernier a été évitée par évaporation à froid des solutions alcooliques. La quantité de carbinol obtenu fut malheureusement trop faible pour nous permettre de préparer son carbure de déshydratation.

Deux modes d'action du chlorure d'acétyle ont donc été mis en évidence :

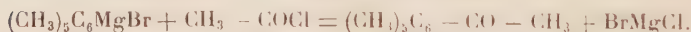
1° Le chlorure d'acétyle fixe une première molécule de magnésien entraîné :



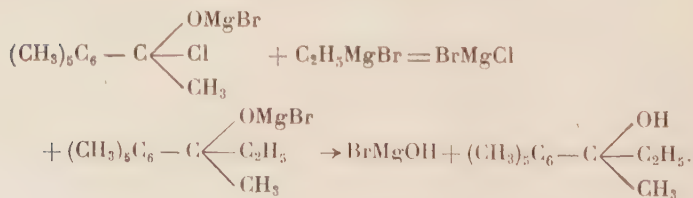
le complexe formé se coupe pour donner la cétone :



réaction analogue à la double décomposition :



2° Dans une très faible proportion, la réaction se poursuit normalement avec une deuxième molécule de magnésien, mais de magnésien entraîneur seulement :



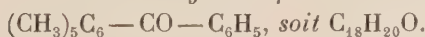
La formation du carbinol tertiaire symétrique, conformément à la réaction normale de Grignard n'a jamais été mise en évidence.

Remarque. — Nous avons vérifié le mécanisme proposé en remplaçant le bromure d'éthyle par celui de méthyle. Nous n'avons pas pu éviter la déshydratation du carbinol tertiaire. A côté de la pentaméthylacétophénone, on a isolé l'isopropylène-pentaméthylbenzène, déjà préparé, et caractérisé par son point de sublimation (122°) et sa masse moléculaire (M trouvée 185, calculée 188). La formation de ce carbure vérifie toutefois les résultats précédents.

L'aptitude réactionnelle du chlorure d'acétyle est particulièrement grande, car la quantité récupérée de pentaméthylbenzène est insignifiante.

9. — Action du chlorure de benzoyle.

Pentaméthylbenzophénone



La réaction est énergique, mais s'arrête encore quand on a employé 60 o/o de la quantité théorique calculée en supposant que la réaction se borne à la première phase et que la formation du carbure mixte n'a pas lieu.

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool, on isole :

a) Un peu de pentaméthylbromobenzène non transformé fondant à 160.5° ;

b) De l'éthyl-pentaméthylbenzène se sublimant à partir de 118° - 120° ;

c) Un produit fondant, après recristallisation à 125° , et dont la masse moléculaire est 243. C'est la pentaméthylbenzophénone, comme le montre les résultats de l'analyse :

Masse moléculaire : trouvée, 243 ; calculée, 252.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 84,9 ; H, 7,6. Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 85,71 ; H, 7,93.

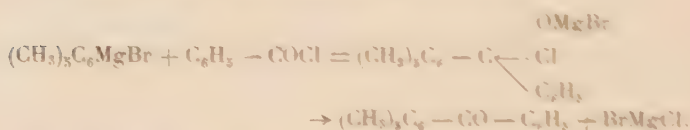
La masse moléculaire trouvée est un peu faible. Cepen-

dant aucune hésitation n'est permise, quant à la nature du corps obtenu. En effet, nous avons préparé sa semicarbazone, bien cristallisée, fondant à 170°, et dont la masse moléculaire est : trouvée 301, calculée 309.

On a dosé l'azote de cette semicarbazone : trouvée 14.01, calculée 13.59.

Nous ne sommes pas parvenu à mettre en évidence la formation d'un carbinoï mixte ou symétrique. La deuxième phase de la réaction normale de Grignard n'a pas lieu.

En résumé, la réaction du chlorure de benzyle se borne à la fixation d'une molécule de magnésien entraîne :



Le rendement en cétone, calculé à partir du pentaméthylbromobenzène primitif, ne dépasse pas 50 %. Ce rendement n'est pas amélioré si on augmente la quantité de chlorure de benzyle entrant en réaction.

10. — *Action du benzaldéhyde.*
Pentaméthylphenyl-phenyl-carbinol
 $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{.CHOH.C}_6\text{H}_5$, soit $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$.

Le complexe magnésien formé étant peu soluble, on a porté à 1 000 cm³ la quantité d'éther (1 à 2 ml. g. de chaque halogénure, l'entraîneur étant $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$).

L'aldéhyde benzalique, dissous dans trois fois son volume d'éther, est introduit goutte à goutte dans la solution magnésienne, qu'il précipite sans qu'il soit possible de dissoudre le précipité par une agitation énergique. A la fin de la réaction, tout le contenu du ballon est prise en masse.

On introduit la gâze pilée dans le ballon à réaction. La décomposition du précipité est très énergique. On extrait

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool, on isole :

a) De l'éthyl-pentaméthylbenzène (l'entraîneur utilisé était C_2H_5Br) : 12 g. ;

b) Par concentration au double de la solution alcoolique mère, on sépare encore 5 g. d'éthyl-pentaméthylbenzène, souillés par un peu de pentaméthylbromobenzène qui avaient échappé à la cristallisation au sein de la solution étherée concentrée ;

c) Le produit restant, obtenu en chassant la totalité de l'alcool, ne cristallise pas. On sépare une huile renfermant le phényl-diéthyl-carbinol résultant de l'action du benzoate d'éthyle sur le magnésien de l'entraîneur. Par distillation sous 7 mm., on obtient :

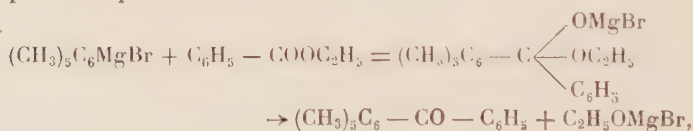
a) un produit passant entre 100° et 110° , fondant à 51° , et dont la masse moléculaire trouvée est 146 (pentaméthylbenzène) ;

b) Un produit fondant à 125° après recristallisation (la cristallisation s'effectue sans difficulté quand on a chassé les produits connexes), et dont la masse moléculaire trouvée est 250. C'est, comme le montre l'analyse, de la pentaméthylbenzophénone dont la masse moléculaire calculée est 252.

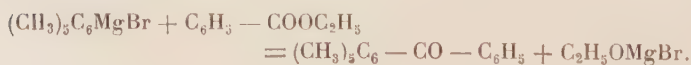
Analyse. — Trouvé o/o : C, 85,64 ; H, 8,01. Calculé pour $C_{18}H_{20}O$: C, 85,71 ; H, 7,93.

On a préparé la semicarbazone qui présente les mêmes caractéristiques que ci-dessus.

La réaction du benzoate d'éthyle se borne donc encore à la première phase :



mécanisme équivalent à la double décomposition :



On n'a jamais pu mettre en évidence la formation du carbinol tertiaire symétrique, conformément à la réaction normale de Grignard, pas plus que celle du carbinol mixte qui résulterait de l'action, sur le benzoate d'éthyle, d'une molécule de magnésien entraîné et d'une d'entraîneur.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié le processus de la méthylation du xylène. Il a été montré que les réactions de méthylation sont successives et non simultanées.

Cette étude systématique nous a permis de fixer *a priori* les durées de méthylation (exprimées en g. de ClH dégagé) convenant à la préparation de chaque dérivé méthylé, soit avec le meilleur rendement, soit dans des conditions facilitant l'obtention d'un dérivé pur.

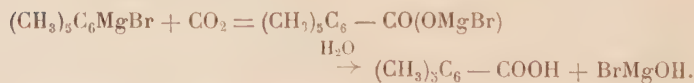
On a reconnu que le pentaméthylbromobenzène est susceptible de donner naissance à un organomagnésien $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{MgBr}$, à condition d'employer la méthode d'entraînement.

Les remarques faites au cours de cette étude constituent autant d'arguments en faveur de la théorie de Grignard, et sont en désaccord avec l'hypothèse d'une double décomposition, émise par Urion.

On a étudié l'action des principales fonctions organiques sur le magnésien du pentaméthylbromobenzène. Un certain nombre de celles-ci réagissent normalement. D'autres, au contraire donnent naissance à des réactions incomplètes, équivalentes à des réactions de double décomposition.

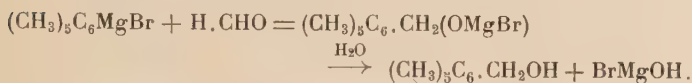
Réagissent normalement les fonctions suivantes :

1° l'anhydride carbonique :



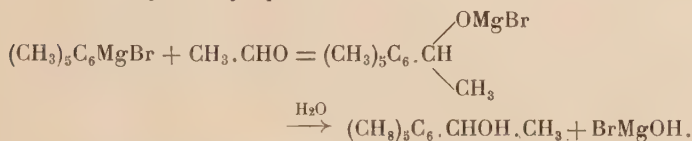
On a obtenu l'acide pentaméthylbenzoïque, déjà préparé par Jacobsen.

2° L'aldéhyde formique :



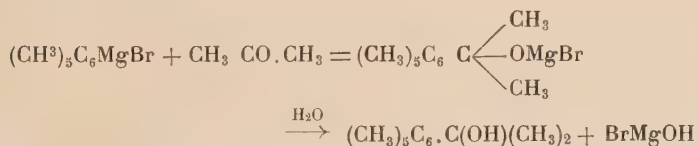
On obtient l'alcool pentaméthylbenzylique qui n'avait pas encore été préparé.

3° L'aldéhyde éthylique :



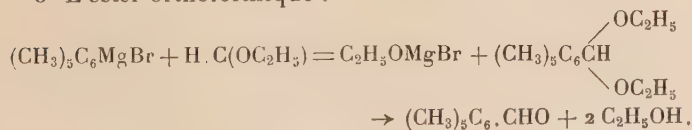
On obtient le pentaméthylphényl-méthyl-carbinol qui n'avait pas encore été préparé. On a obtenu l'acétate de cet alcool.

4° L'acétone :



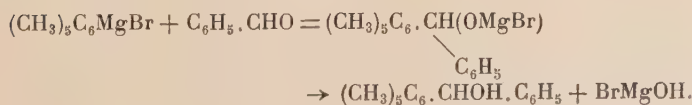
On obtient le pentaméthylphényl-diméthyl-carbinol, ainsi que son carbure de déshydratation, l'isopropylène-pentaméthylbenzène $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6.\text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ qui n'avaient pas encore été préparés.

5° L'ester orthoformique :



On obtient le pentaméthylbenzaldéhyde qui n'avait pas encore été préparé.

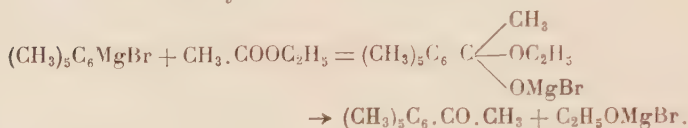
6° Le benzaldéhyde :



On obtient le pentaméthylphényl-phényl-carbinol qui n'avait pas encore été préparé.

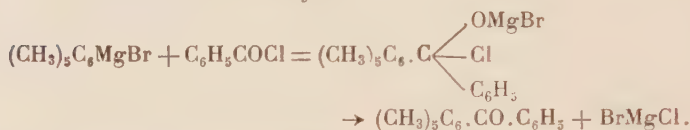
Réagissent anormalement les fonctions suivantes :

1° L'acétate d'éthyle :



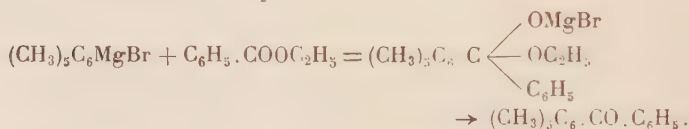
On obtient la pentaméthylacétophénone qui n'avait pas encore été préparée.

2° Le chlorure de benzoyle :



On obtient la pentaméthylbenzophénone qui n'avait pas encore été préparée.

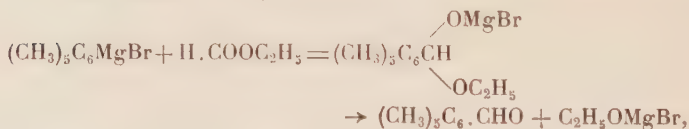
3° Le benzoate d'éthyle :



On obtient la pentaméthylbenzophénone qui n'avait pas encore été préparée.

Donnent lieu à une réaction anormale principale, et à une réaction normale secondaire, les fonctions suivantes :

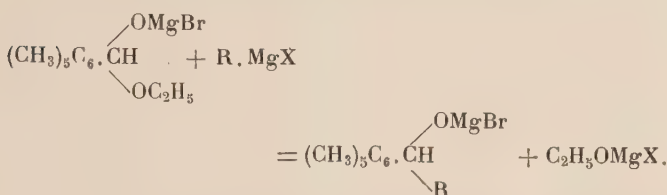
1° Le formiate d'éthyle :



réaction totale équivalente à la double décomposition :

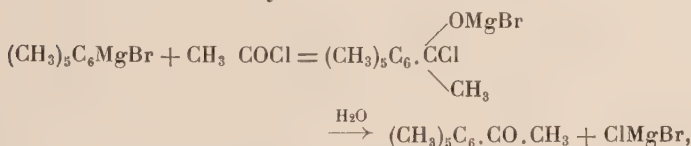


Mais, le complexe précédent est susceptible de réagir avec une molécule de magnésien *entraîneur* :

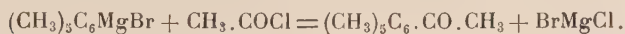


On obtient le pentaméthylbenzaldéhyde (principalement) et un carbinol tertiaire mixte. Il n'y a pas formation de carbinol symétrique $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6.\text{CHOH}.\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$.

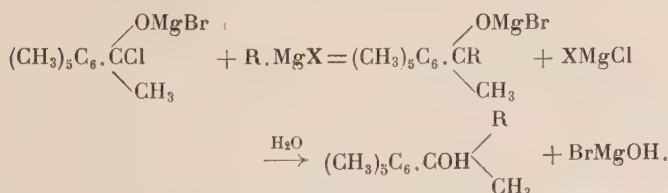
2° Le chlorure d'acétyle :



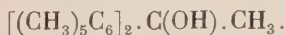
réaction totale équivalente à la double décomposition :



Le complexe est susceptible de réagir, dans une faible proportion, avec une molécule de magnésien *entraîneur* :



On obtient principalement la pentaméthylacétophénone et un peu de carbinol tertiaire mixte. On n'a pas constaté de formation de carbinol symétrique



On voit que le mode d'action principal du pentaméthylbromobenzène-magnésium se borne, sauf dans le cas des

aldéhydes et des cétones, à un processus équivalent à une double décomposition. Les aptitudes réactionnelles du magnésien étudié sont faibles. Il serait difficile de considérer les réactions ci-dessus comme des réactions de préparation. Nous devons les signaler comme des modes de formation des divers corps nouveaux obtenus.

Il est à craindre que ces remarques ne s'appliquent à la plupart des magnésiens préparés par la méthode d'entraînement.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Raman.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Juin 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

